

Neue UP-Harze für das SMC- und BMC-Verfahren

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik der
Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
vorgelegt von

M. Sc.
Thorsten Sueck
geboren am 01. Dezember 1975 in Berlin

Gutachter: Prof. Dr. Monika Bauer

Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Lorenz

Gutachter: PD Dr. habil. Siegfried Vieth

Tag der mündlichen Prüfung: 24.06.2008

Vorwort und Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Labor für Kunststofftechnik und Makromolekulare Chemie der Fachhochschule Münster.

Mein erster und besonderer Dank geht an zwei Personen, Frau Prof. Dr. Monika Bauer und Herrn Prof. Dr. Reinhard Lorenz, die es mir durch ihre Kooperations-Bereitschaft ermöglicht haben, diese Arbeit anzufertigen. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Lorenz für die interessante und reizvolle Themenstellung, für die mir gewährten Freiräume bei der Durchführung, sowie für die Unterstützung in allen Phasen der Arbeit bedanken. Danken möchte ich beiden, für Ihre immerwährende Gesprächsbereitschaft und die vielen nützlichen Anregungen zur Konzeption. Für die Übernahme des Koreferat möchte ich mich bei Herrn PD Dr. Siegfried Vieth bedanken.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern der Fraunhofer-Einrichtung PYCO für die Hilfe und Unterstützung während meinen Arbeitsbesuchen in Teltow. Hier seien namentlich erwähnt, Dipl.-Chem. Hagen Zollfrank für die Einweihung in die Geheimnisse der Raman-Spektroskopie, sowie Dr. Olaf Kahle für die thermomechanische Charakterisierung der Proben.

PD Dr. Julian Plewa danke ich für die Durchführung und Interpretationshilfe bei den DTG-Messungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Kollegen des Labors für Kunststofftechnologie und Makromolekulare Chemie. Genannt seien hier vor allem M.Sc. Sebastian Steffen und Dipl.-Wirt.-Ing.(FH) Andreas Jonas, die diese Arbeit entscheidend unterstützt haben.

Abschließend danke ich meiner Frau Nadine, meinen Kindern Alexander und Ferdinand für die Nachsicht und Geduld.

Zusammenfassung

Ungesättigte Polyesterharze auf Basis von Maleinsäureanhydrid und 1,2-Propandiol (MS-PG) gehören zum Stand der Technik und liefern Glasübergangstemperaturen von etwa 185 °C. Diese Arbeit beschäftigt mit dem Ziel der Herstellung von UP-Harzen mit einer Glasübergangstemperatur größer 185 °C. Bislang werden solche Glasübergangstemperaturen nur durch aufwendige thermooxidative Nachhärtung von DCPD-UP-Harzen oder Hybrid-Harzen erhalten.

In dieser Arbeit werden UP-Harze auf Basis von Tricyclodecandimethanol (TCD-DM) vorgestellt. Diese UP-Harze werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), Viskosität und Säurezahl analysiert. Anschließend werden die gehärteten UP-Harze untersucht.

Summary

Unsaturated polyester resins (UPR) based on Maleic anhydride and 1,2-Propanediol (MS-PG) belong to the state of the art and provide glass transition temperatures of approximately 185 °C. This work employs for the purpose of producing UPR with a glass transition temperature greater than 185 °C. So far, these glass transition temperatures can only be realized by costly thermo oxidative post-curing DCPD-UP-Resin or hybrid resins.

This work will present UPR based on Tricyclodecandimethanol (TCD-DM). These UPR are analyzed by using Size Exclusion Chromatography (SEC), viscosity and acid number. Then the cured UPR will be investigated.

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Ungesättigte Polyesterharze [].....	3
2.1.1	Chemische Grundlagen der ungesättigten Polyesterharze	3
2.2	Wichtige Rohstoffe und Harzklassen	4
2.2.2	Polykondensation von ungesättigten Polyesterharzen.....	8
2.2.3	Härtung des UP-Harzes zum Duromer.....	14
2.2.4	Werkstoff SMC – Geschichte und Entwicklung.....	17
2.2.5	Werkstoff BMC – Geschichte und Entwicklung	19
2.2.6	Schwindung und Schwindkompensation	20
2.2.7	Verarbeitung von SMC und BMC	22
3	Problemstellung und Zielsetzung	24
3.1	Stand der Technik bei Anwendungstemperaturen größer 180 °C	24
3.2	Praktischer Nutzen einer T _G -Erhöhung	27
3.3	Konzepte zur Anhebung der Netzwerk-T _G und der thermischen Stabilität	28
3.3.1	Erhöhung der Kettensteifigkeit	28
3.3.2	Optimierte Vernetzungsdichte.....	29
3.3.3	Zahl der Kettenenden	29
3.3.4	Wahl des Reaktivverdünners.....	30
3.3.5	Bausteinspezifische Effekte	31
4	Ergebnis und Diskussion	32
4.1	Charakterisierung des ungesättigten Polyesters	32
4.2	Referenzsystem P18-21 und Polystyrol (PS).....	35
4.3	Raman-Spektroskopie	36
4.4	Ermittlung der Glasübergangstemperaturen nicht verstärkter Duromere	38
4.5	Ermittlung der Glasübergangstemperaturen der glasfaserverstärkten und schwindkompensierten Duromere	45
4.6	Thermogravimetrische Analyse.....	47
5	Experimenteller Teil	51
5.1	Chemikalien.....	51
5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift	54
5.2.1	Kondensationsvorschrift	54
5.2.2	Herstellung der Reinharzprobekörper	58
5.2.3	Herstellung von GFK-verstärkten Probekörper	59
5.3	Synthese der Polymere	62
5.3.1	Herstellung von Harz FS ₁ EG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	62
5.3.2	Herstellung von Harz FS ₁ PG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	63
5.3.3	Herstellung von Harz FS ₁ NPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	64
5.3.4	Herstellung von Harz FS ₁ PD13 _{0,25} PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	65
5.3.5	Herstellung von Harz FS ₁ PD15 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	66
5.3.6	Herstellung von Harz FS ₁ DEG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	67
5.3.7	Herstellung von Harz FS ₁ DPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	68
5.3.8	Herstellung von Harz FS ₁ HD16 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	69
5.3.9	Herstellung von Harz FS ₁ HPN _{0,5} TCD-DM _{0,5}	70
6	Charakterisierung des UP-Harzes und des Duromers	71
6.1	Viskosimeter	71

6.2	Säurezahl.....	73
6.3	GPC.....	74
6.4	Spektroskopische Untersuchung – Raman.....	75
6.5	Differenz-Thermogravimetrie (DTG)	76
6.6	Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) und Glasübergangstemperatur	76
7	Zusammenfassung und Ausblick	78
8	Anhang	80
9	Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole.....	82
10	Verzeichnis der Abbildungen.....	84
11	Verzeichnis der Tabellen.....	86
12	Verzeichnis der Formeln	87
13	Eigene Veröffentlichungen	88

1 Einleitung

Die ungesättigten Polyesterharze zählen wie z.B. Phenol-, Epoxid-, Vinylesterharze zu den klassischen Duromer-Werkstoffen.

Die reinen ungesättigten Polyester auf Basis von Malein- und Fumarsäure wurden bereits 1920 entdeckt und u.a. als Lackrohstoffe untersucht. Die ungesättigten Polyester wurden jedoch erst durch die Kombination mit dem richtigen Reaktivverdünner, dem Styrol, zu breit einsetzbaren und für die Praxis wertvollen Produkten, den UP-Harzen. Genau hierin bestand die Erfindung von Ellis und Foster die im Jahre 1936 in den USA zum Patent ¹ angemeldet wurde.

Durch das Zusammenspiel des ungesättigten Polyesters und des Reaktivverdünners ergeben sich eine Reihe von Vorteilen. Wie z.B. eine geringe Viskosität und eine hohe Reaktivität während der Härtung mit einem fast vollständigen Umsatz des Styrols. UP-Harze finden sich in zahllosen Anwendungen z.B. in Knöpfen, Wellplatten, Booten, Rohren, Tanks u.v.a.m. Unzählige UP-Harz-Varianten sind durch Anpassung an die unterschiedlichsten Anforderungen entstanden und bis heute technisch wie wirtschaftlich überzeugend. UP-Harze zeigen, wie andere Duromere auch, ihre optimalen Eigenschaften erst als Verbundwerkstoff, z. B. als Glasfaserverstärkter Kunststoff (GFK) in Form von Sheet Moulding Compound (SMC) oder auch als Bulk Moulding Compound (BMC)².

Ausgangsprodukte der ungesättigten Polyesterharze sind ungesättigte Dicarbonsäuren und Diole, die über eine Schmelzkondensation zu einem relativ niedermolekularen Polyester kondensiert werden. Die Eigenschaften des ungesättigten Polyesters und des daraus resultierenden Duromernetzwerks lassen sich breit modifizieren.

Die Glasübergangstemperatur (T_G) ist ein wichtiger Parameter beim Einsatz von duromeren Werkstoffen, sie charakterisiert einen Erweichungsbereich des polymeren

¹ Dominghaus, "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 6. Auflage, Springer Verlag

² J.H. Aurer, A. Kaspar, „Ungesättigte Polyesterharze – Kunststoffe mit unbegrenzten Möglichkeiten“, Verlag Moderne Industrie, ISBN 3-478-93286-6

Werkstoffes, die als maximale Einsatztemperatur anzusehen ist. Dem Stand der Technik entsprechende UP-Harze weisen eine maximale Glasübergangstemperatur von etwa 185 °C auf.³ UP-Harze auf Basis von Dicyclopentadien (DCPD) können durch lange thermooxidative Nachhärtung Glasübergangstemperaturen größer 220 °C erreichen.⁴ Ähnlich hohe Glasübergangstemperaturen können auch die so genannten Hybridharze erreichen, sie verbinden die UP-Harzchemie und die Polyurethanchemie. Jedoch können beide Harztypen nicht wie Standard-UP-Harze verarbeitet werden und sind somit nicht als BMC oder SMC einsetzbar.

In der vorliegenden Arbeit werden Konzepte für UP-Harze mit höheren Glasübergangstemperaturen, geringer Hochtemperatur-Emission und einer höheren Dauertemperaturbeständigkeit vorgestellt.

³ Technisches Datenblatt Fa. DSM, P18-21

⁴ Technisches Datenblatt Fa. DSM, Daron 11-103

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ungesättigte Polyesterharze [⁵⁶⁷⁸⁹]

2.1.1 Chemische Grundlagen der ungesättigten Polyesterharze

Durch Polykondensation wird ein verhältnismäßig niedermolekularer Polyester aus Dicarbonsäuren und Diolen in der Schmelze hergestellt. Charakteristisch für die ungesättigten Polyester sind die im Polymer noch vorhandenen reaktiven Doppelbindungen, die zur Vernetzung und damit zur Duromerbildung benötigt werden. Diese Doppelbindungen werden radikalisch copolymerisiert. Dies geschieht durch den so genannten Reaktivverdünner. In der Regel wird hierfür Styrol eingesetzt. Die reaktive Doppelbindung wird durch Einbau von Fumarsäure oder Maleinsäure in die Polyesterstruktur erhalten. Es können jedoch eine Vielzahl von zusätzlichen Dicarbonsäuren zur Eigenschaftsvariierung eingebracht werden. Bei UP-Harzen mit einer hohen Glasübergangstemperatur werden jedoch ausschließlich Fumarsäure und Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

Bei der Polykondensation der Diole mit den Dicarbonsäuren zum ungesättigten Polyester liegt ein Gleichgewicht vor. Das entstehende Reaktionswasser muss demnach möglichst vollständig entfernt werden, um die gewünschten Molmassen bzw. Polymerisationsgrade zu erlangen.

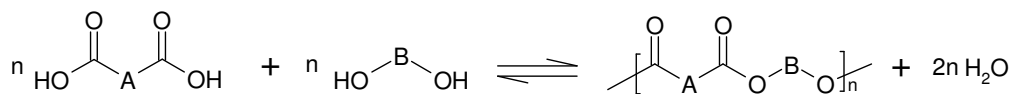


Abbildung 2.1: Polykondensationsgleichgewicht

Die ungesättigten Polyester können je nach chemischem Aufbau, der breit variiert werden kann, bei Raumtemperatur flüssig, pastös oder auch hart und fest sein. Der Standard-Reaktivverdünner ist Styrol, allerdings können auch u. a. Styrolerivate und

⁵ R. Lorenz, T. Sueck, Unsaturated Polyester Resins – Basic Chemistry and State of Technology, International AVK-TV-Congress 2003

⁶ W. Gum, W. Riese, H. Ulrich, „Reaction Polymers“, Hanser Verlag München, 1992

⁷ J.-P. Schik, „Ungesättigte Polyesterharze“, in „Duroplastische Harze, Formmassen und Werkstoffe“, Kontakt & Studium, Band 599, expert verlag Renningen, 2000

⁸ AVK-TV Handbuch 2004

⁹ Bachelorarbeit, Sebastian Steffen, 2006

Methylmethacrylat eingesetzt werden. Der Reaktivverdünner hat im Wesentlichen zwei Aufgaben. Vor der Vernetzung dient der Reaktivverdünner als Lösungsmittel für den ungesättigten Polyester. Auf diese Weise kann über den Massenanteil an Reaktivverdünner die Viskosität des Harzes in einem breiten Bereich variiert werden. Die zweite Aufgabe des Reaktivverdünners ist das radikalische Vernetzen des Harzes, wobei er den Reaktionspartner darstellt. Bei der radikalischen Vernetzung, die exotherm, d.h. unter Wärmeentwicklung, verläuft, bildet sich das dreidimensional vernetzte Duromer (siehe Abbildung 2.15). In der Regel wird die Vernetzung durch einen Initiator oder ein Initiatorsystem eingeleitet.

2.2 Wichtige Rohstoffe und Harzklassen

Die anwendungstechnischen Eigenschaften von UP-Harzen und dem vernetzten Duromer werden neben dem Polymerisationsgrad wesentlich durch die eingesetzten Rohstoffe bestimmt.

2.2.1.1 Dicarbonsäuren und Säureanhydride

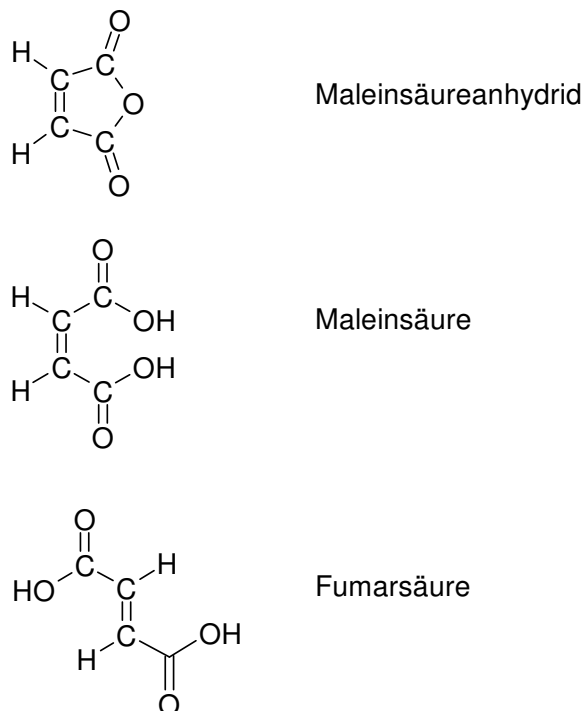


Abbildung 2.2: Dicarbonsäuren mit reaktiven Doppelbindungen

Die reaktiven Doppelbindungen, die für die Vernetzung erforderlich sind, werden durch Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid in das Harz eingebracht

(Abbildung 2.2). Bei der Veresterung erfolgt eine Isomerisierung der Maleinsäurestruktur zur Fumarsäure. In speziellen Fällen, wenn z.B. die eingesetzten Diole die Isomerisierung nur wenig oder gar nicht fördern, wird direkt Fumarsäure eingesetzt. Eine Isomerisierung der Fumarsäure zur Maleinsäure findet praktisch nicht statt (weniger als 2%)⁵.

2.2.1.2 Standarddiole

Die verwendeten Diole können in Standarddiole (Abbildung 2.3) und Spezialdiole (Abbildung 2.4) unterteilt werden. Zu den Standarddiolen zählen 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylenglykol und Diethylenglykol. Sehr oft verwendet man 1,2-Propylenglykol, da es zu Harzen mit hinreichend hoher Styrollöslichkeit sowie Styrolverträglichkeit führt. Zudem begünstigt es die Isomerisierung der Maleinsäureester zu Fumarsäureestern. Dipropylenglykol und Diethylenglykol verringern die Vernetzungsdichte des Duromeren und bewirken so eine Zähigkeitserhöhung, verbunden mit einer partiellen Absenkung der Glasübergangstemperatur. Dipropylenglykol und Diethylenglykol werden bei Standardharzen, chemisch beständigen Harzen und elastischen Harzen eingesetzt. In elastischen Harzen werden sie bevorzugt in Kombination mit Adipinsäure verwendet.

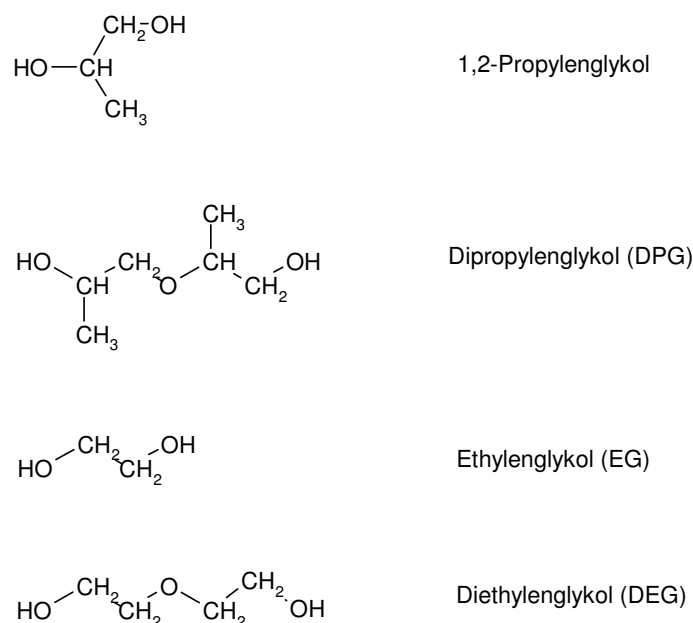


Abbildung 2.3: Standarddiole

2.2.1.3 Spezialdiöle

1,3-Butandiol verbessert Glanz und Bewitterungsbeständigkeit im Vergleich zu einem Propylenglykol-Harz. Neopentylglykol erhöht Bewitterungsbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Hydrolysebeständigkeit in hohem Maße. Eine besonders wirksame und bewährte Kombination ist in dieser Hinsicht ein Harz aus Isophthalsäure und Neopentylglykol („Iso-Neo-Harz“)⁸.

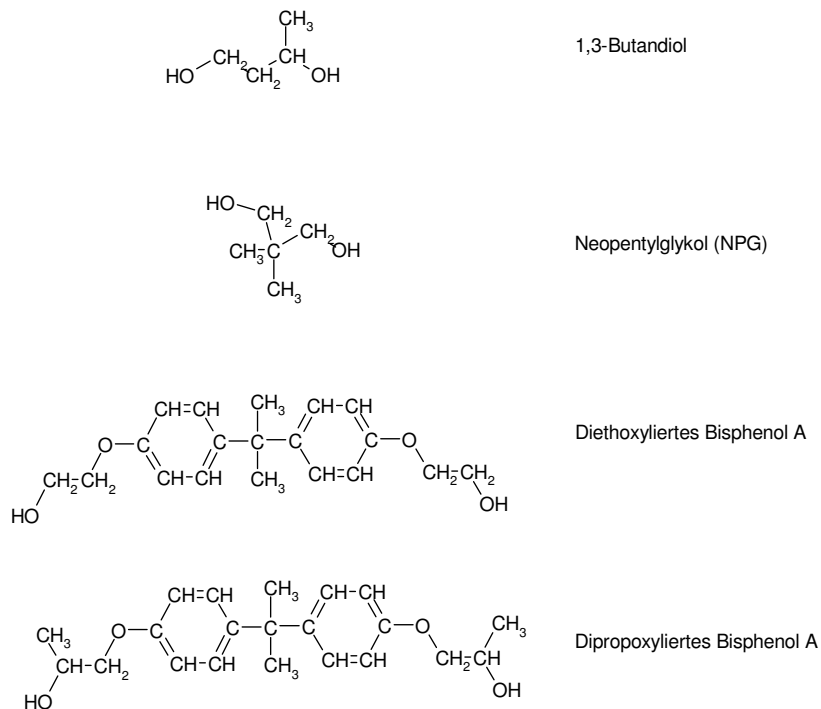


Abbildung 2.4: Spezialdiöle

Eine Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit lässt sich durch Verwendung von Vinylester-Harzen erreichen. Vinylester-Harze sind das Reaktionsprodukt aus einem Epoxid-Harz mit einer Monocarbonsäure. Sie zeichnen sich durch endständige Doppelbindungen im Molekül aus. Häufig basieren die Vinylester-Harze auf einem Bisphenol-A-Diglycidylether.

Eine weitere Steigerung der Chemikalienbeständigkeit über das Vinylester-Harz-Niveau hinaus, erzielt man mit ungesättigten Polyesterharzen auf Basis von Fumarsäure und diethoxyliertem Bisphenol A oder dipropoxyliertem Bisphenol A.¹⁰

Diese Arbeit beinhaltet im Wesentlichen die Untersuchung und Herstellung von Tricyclodecandimethanol-basierten UP-Harzen.

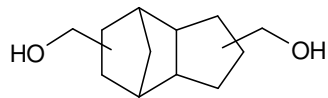


Abbildung 2.5: Tricyclodecandimethanol (TCD-DM)

TCD-DM liegt technisch als ein Isomerengemisch vor. Auf die grafische Darstellung wird wegen der hohen Anzahl an Isomeren (32 Isomere) verzichtet. TCD-DM ist ein Spezialdiol, das in verschiedenen kleinvolumigen Anwendungen verwendet wird, u.a. in Parfüm und für optische Technologien. Eine weitere Bezeichnung für TCD-DM ist Dicidol. Dieses Diol erhöht die Kettensteifigkeit des ungesättigten Polyesters und kann daher einen Beitrag zur Erhöhung der Netzwerk- T_G leisten.¹¹

Weiterhin werden in dieser Arbeit einige Spezialdiole in Mischung mit TCD-DM eingesetzt. Diese sind 1,3-Propandiol (PD13), 1,5-Pentandiol (PD15), 1,6-Hexandiol (HD16) und Neopentylglykolmono(hydroxypivalat) (HPN)

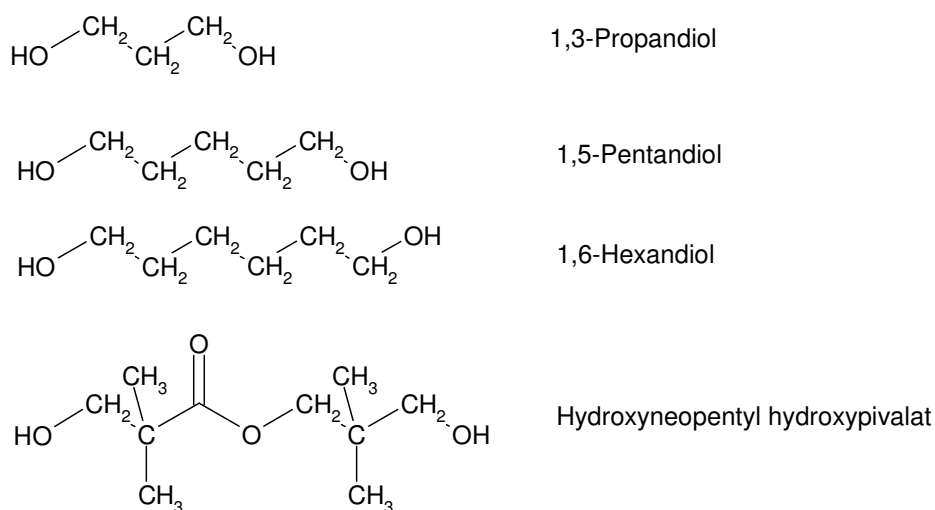


Abbildung 2.6: Verwendete Spezialdiole

¹⁰ DIN 18820 „Lamine aus textilglasverstärkten ungesättigten Polyester- und Phenacrylatharzen für tragende Bauteile“

¹¹ Kunststoff-Handbuch 10 „Duroplaste“, Carl Hanser Verlag, 1988

2.2.2 Polykondensation von ungesättigten Polyesterharzen

UP-Harze werden in einem zweistufigen Prozess hergestellt. Im ersten Schritt des Prozesses erfolgt die Polykondensationsreaktion zwischen der Dicarbonsäure bzw. dem Säureanhydrid und dem Diol; dieser Schritt gliedert sich ebenfalls wieder in zwei Stufen. Der zweite Schritt ist das Lösen des Harzes im Reaktivverdünner bzw. Monomer.

1. Stufe:

Der einfachste in der Praxis hergestellte ungesättigte Polyester, ist ein Produkt aus Maleinsäureanhydrid und 1,2-Propylenglykol. Er findet aufgrund der hohen Doppelbindungsichte Anwendung in Class A SMC's (siehe Kap. 2.2.4). Er eignet sich zudem gut, um die wichtigsten Reaktionen und Nebenreaktionen, die bei der Kondensation ungesättigter Polyester auftreten zu zeigen.

Reaktionsstufe 1:

Bei einer Temperatur ab 80 °C reagieren Maleinsäureanhydrid und 1,2-Propylenglykol zum so genannten Halbester. In diesem exotherm verlaufenden Reaktionsschritt reagieren die OH-Gruppen, und zwar überwiegend die reaktiveren primären OH-Gruppen, mit dem Maleinsäureanhydrid unter Ringöffnung. Die Produkte dieser Reaktion sind vorwiegend ein OH- und COOH-terminiertes Dimer, daneben ein COOH-terminiertes Trimer und ein kleinerer Teil liegt als nicht umgesetztes Propylenglykol vor. Dieser Schritt ist exotherm, daher ist es sinnvoll, den Reaktionsansatz zunächst auf etwa 75 bis 85 °C zu erwärmen und erst nach Überschreiten des Temperaturmaximums, das bei etwa 130 °C liegt, vorsichtig weiter aufzuheizen, um damit die 2. Reaktionsstufe einzuleiten.

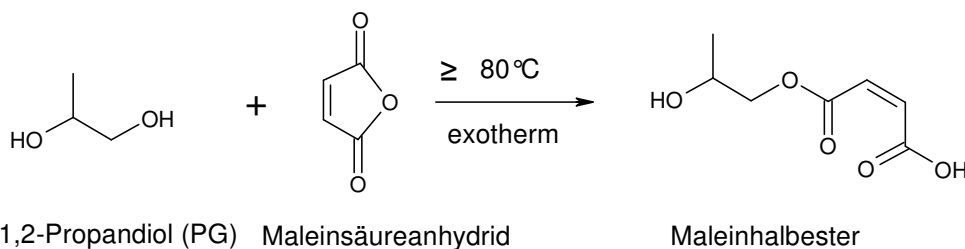


Abbildung 2.7: Bildung des Halbesters

Diese Reaktionsstufe wird in der Branche als „Halbester“ bzw. „Halbesterstufe“ bezeichnet. Es ist zu beachten, dass bei diesem Reaktionsschritt keine Wasserentwicklung auftritt. Die Halbesterbildung erfolgt nur beim Einsatz von Säureanhydriden. Setzt man beispielsweise Fumarsäure oder Maleinsäure ein, entfällt diese Stufe, so dass man direkt mit der zweiten Reaktionsstufe beginnen kann.

Reaktionsstufe 2:

Etwa ab einer Temperatur von 135 °C beginnt die so genannte thermische Veresterung (Abbildung 2.8). Sie wird durch die COOH-Endgruppen (der Oligomerenmischung bzw. des sich bildenden ungesättigten Polyesters) katalysiert und führt zum Molmassenaufbau, d.h. zur Bildung des ungesättigten Polyesters. Für eine Carbonsäurekatalysierte Reaktion geht man von einer Kinetik 3. Ordnung aus (siehe Formel 1). Bei Verwendung eines Fremdkatalysators kann man von einer Kinetik 2. Ordnung ausgehen, da die Reaktion dann überwiegend von diesem Fremdkatalysator bestimmt wird.

$$\frac{d[COOH]}{dt} = k[COOH]^2 \cdot [OH]$$

Formel 1: Kinetik dritter Ordnung

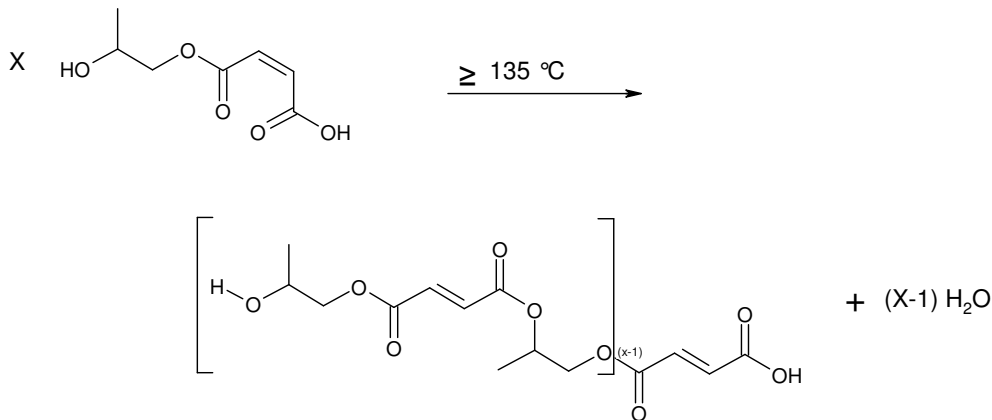


Abbildung 2.8: Thermische Veresterung und Isomerisierung der MS-Struktur zur FS-Struktur

Die thermische Veresterung führt zur Bildung von Wasser, das aus der Reaktionsmischung entweicht und durch Destillation entfernt wird. Dieser Prozess ist Namensgeber für die Polykondensation. Für die Praxis wird ein Polymerisationsgrad von 15 bis 25, in Einzelfällen von bis zu 50, benötigt.⁵ Dieser kann jedoch ohne die Entfernung des Wassers nicht erzielt werden, da die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion sehr niedrig ist (zwischen 3 und 10).

Der Polymerisationsgrad ist der Quotient aus der Stoffmenge der Monomere vor der Polykondensation und Stoffmenge Polymer nach der Polykondensation. Für die Polykondensation mit stöchiometrischen Einwaagen gilt:

$$\bar{P}_N = \frac{n_{0,\text{Diol}} + n_{0,\text{Dicarbonsäure}}}{n}$$

Formel 2: Polymerisationsgrad

Der Polymerisationsgrad \bar{P}_N ist eine Funktion des Umsatzes. Diesen Zusammenhang liefert die so genannte Carothers-Gleichung:

$$\bar{P}_N = \frac{1}{1-U}$$

Formel 3: Carothers-Gleichung

Trägt man den Polymerisationsgrad grafisch über den Umsatz U auf, erhält man einen mit größer werdendem Umsatz zunächst wenig, schließlich aber stark steigenden Polymerisationsgrad:

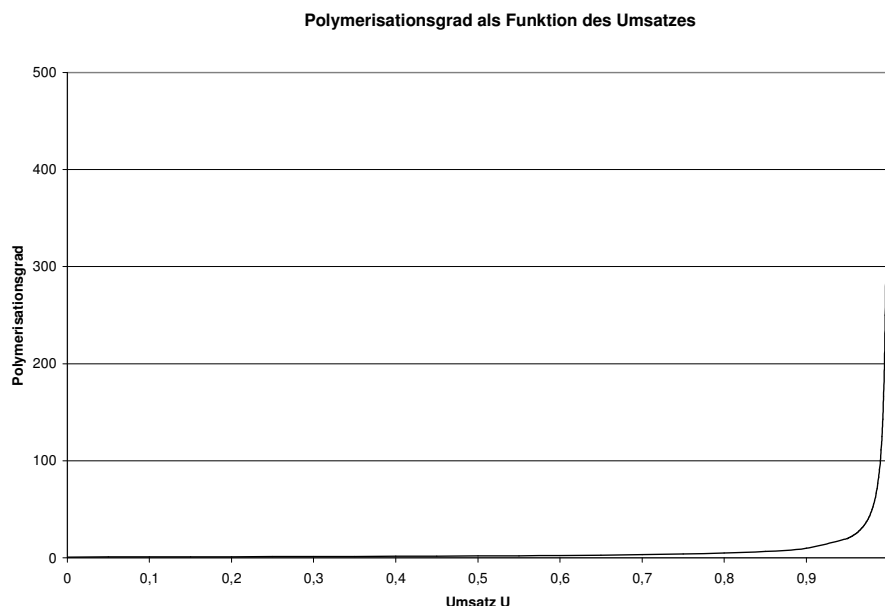


Abbildung 2.9: Polymerisationsgrad als Funktion des Umsatzes U

In Abbildung 2.8 ist zu erkennen, dass sich die eigentliche cis-Struktur der Maleinsäure in die thermodynamisch stabilere trans-Struktur der Fumarsäure umlagert. Dies erfolgt bereits in einer frühen Phase der thermischen Veresterung (Abbildung 2.10). Diese Isomerisierungsreaktion wird durch Protonen und damit von den COOH-Gruppen katalysiert. Auch Wasser wirkt über die kurzzeitige Bildung von Apfelsäure katalytisch, ebenso wirken bestimmte Amine wie Piperidin, über die Bildung instabiler Michaeladdukte katalytisch.

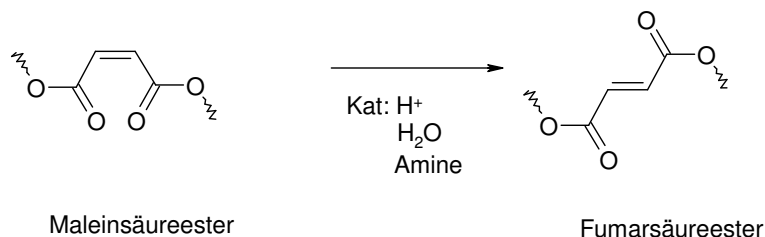


Abbildung 2.10: Isomerisierungsreaktion

Der erzielte Isomerisierungsgrad wird maßgeblich vom Diol und in geringerem Umfang von den Kondensationsbedingungen bestimmt. Speziell 1,2-Propylenglykol führt zu einem Isomerisierungsgrad von meist deutlich über 90%. Eine „Rückisomerisierung“ von der Fumarsäurestruktur zur Maleinsäurestruktur erfolgt praktisch nicht (<2%).⁵ Die Isomerisierung ist von großer technischer Bedeutung für die Harzreaktivität und erfolgt bevorzugt in einem Temperaturbereich von 130 – 150 °C.

OH-Gruppen reagieren mit den Maleinsäureesterstrukturen unter Michaeladdition – man spricht auch von der Adduktbildung (Abbildung 2.11). Diese Reaktion führt zur Verzweigung des Polyesters. Größenordnungsmäßig findet diese Reaktion an jeder 7. bis 15. Malein- bzw. Fumarsäureestereinheit statt. Damit ergibt sich eine alkoxylierte Bernsteinsäurestruktur. Insbesondere mit 1,2-Propylenglykol ergibt sich eine ausgeprägte Verzweigung. Die Verzweigung des Polyesters kann man über die Verbreiterung der Molmassenverteilung, die sich mit GPC (Gelpermeationschromatographie) messen lässt, verfolgen. Außerdem kann die Verzweigung durch ¹H-NMR-Messungen nachvollzogen werden.

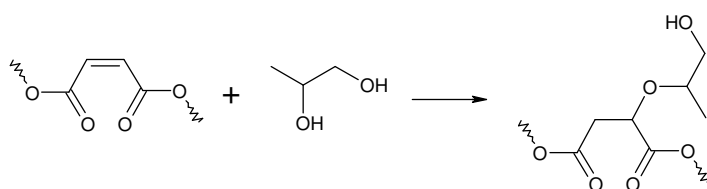


Abbildung 2.11: Verzweigung des ungesättigten Polyesters durch Adduktbildung

In geringem Umfang werden endständige Maleinmonosäureester- bzw. Fumarsäuremonoesterstrukturen zu Acrylestern decarboxyliert. Da Acrylester jedoch

problemlos mit Styrol copolymerisieren, ist diese Nebenreaktion ohne praktische Konsequenz für den Netzwerkaufbau des Duromer.

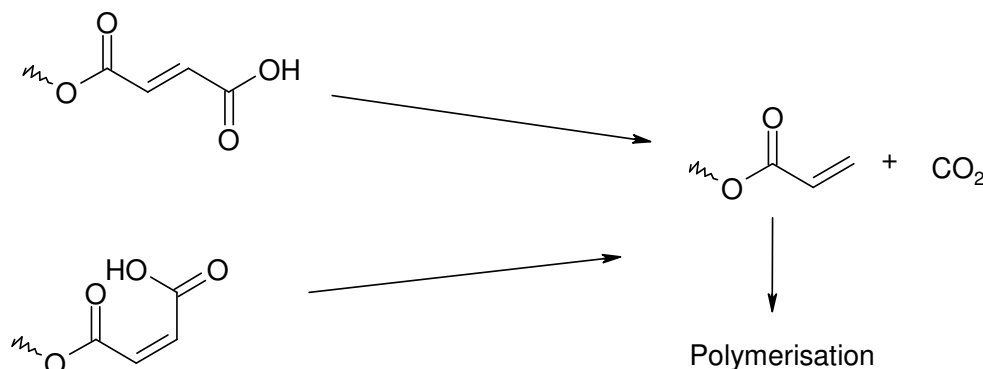


Abbildung 2.12: Decarboxylierung von einer Fumarsäure- und Maleinsäureestermonoeinheit

Die Veresterungsreaktion wird in begrenzten Umfang von Umesterungen begleitet. Auch diese Nebenreaktion bleibt ohne praktische Konsequenz für den weiteren Molmassenaufbau, schließt jedoch die Herstellung von Polyestern mit Blockstrukturen durch thermische Veresterung aus. Bei der Herstellung von ungesättigten Polyestern mit zwei oder mehr Dicarbonsäuren oder Diolen erzeugt man im Wesentlichen statistische Co-Kondensate.

Radikalisch gebildete Oligomere und Polymere, die bei der Veresterung durch thermische Radikale entstehen können, sind unerwünscht. Man unterdrückt sie im Regelfall vollständig durch Zugabe eines so genannten Inhibitors vor Polykondensationsbeginn.

Ein wichtiger Punkt betrifft die Kontrolle der Veresterungsreaktion. Ziel der Polykondensation ist die Herstellung eines ungesättigten Polyesters mit einer definierten Molmasse und Molmassenverteilung, weil diese für eine Reihe von Harz- und Duromereigenschaften von Bedeutung ist. So können Viskosität und Styrolgehalt des Harzes nur dann in einem engen Fenster liegen, wenn auch Molmasse und Molmassenverteilung von Ansatz zu Ansatz reproduzierbar in einem engen Fenster liegen.

Daher wird der Fortschritt der Polykondensation analytisch verfolgt, so dass die Polykondensation mit definierten Zielwerten beendet werden kann. Die gängigsten Methoden sind die Bestimmung von Schmelzeviskosität und Säurezahl.

2.2.3 Härtung des UP-Harzes zum Duromer

Die radikalische Copolymerisation der reaktiven Doppelbindungen des UP-Harzes mit dem Reaktivverdünner bezeichnet man als Härtung.⁵ Die Härtung wird durch den Radikalstarter initiiert und es entsteht ein dreidimensional vernetztes Endprodukt (siehe Abbildung 2.15).

Die Temperatur, bei der die eingesetzten Peroxide ausreichend freie Radikale bilden, um die Copolymerisation zu starten, wird als Anspringtemperatur des entsprechenden Initiators bezeichnet. Neben der Warmhärtung ist auch eine Härtung bei Raumtemperatur möglich, die so genannte Kalthärtung. Hierfür werden in der Regel Beschleuniger benötigt. Als Beschleuniger werden Sikkativ-Metalle ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, u.a) als organische Salze sowie tertiäre aromatische Amine verwendet, die auf das eingesetzte Peroxid abgestimmt werden müssen.

Im Rahmen der Arbeit wurden die ungesättigten Polyesterharze u. a. mit dem in der Technik viel verwendeten Methylethylketonperoxid (Fa. Pergan, ME 50) zusammen mit dem Kobaltbeschleuniger (Pergaquick C12) gehärtet. Bei den technisch eingesetzten Methylketonperoxid handelt es sich um eine Peroxid Mischung (siehe Abbildung 2.13). Hierbei induziert das Kobaltion den Zerfall des Peroxids in freie Radikale (siehe Abbildung 2.14).²

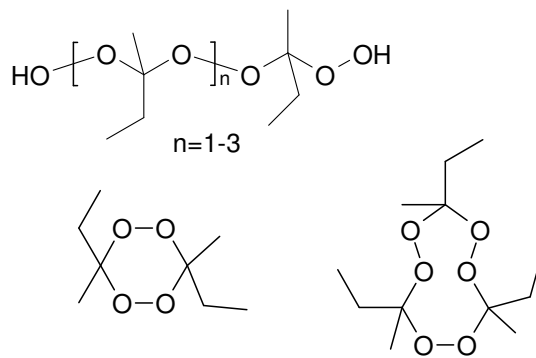


Abbildung 2.13: MEKP

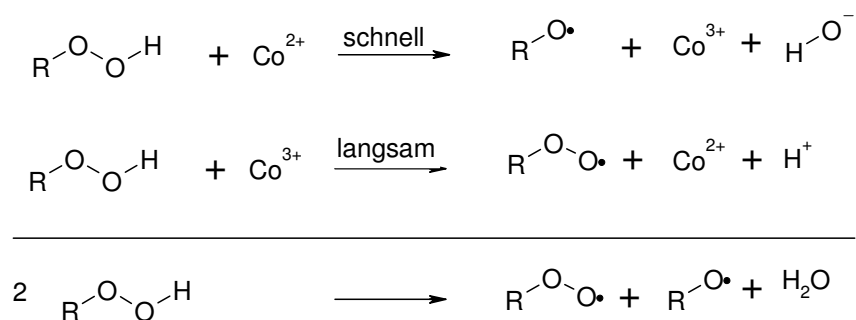


Abbildung 2.14: Bildung von Radikalen aus organischen Peroxiden mittels Kobaltseifen

Nach der Induktionszeit, die vom Inhibitorgehalt des Harzes und der zugesetzten Initiatormenge abhängt, wird das UP-Harz mit dem Styrol vernetzt und die Viskosität und Temperatur nehmen zu (exothermer Vorgang). Diesen Prozess nennt man Gelieren. Innerhalb dieser Gelierzeit (oder Verarbeitungszeit) muss die Harzmasse in die endgültige Form gebracht sein. Die anschließende Härtingszeit und das Temperaturmaximum hängen außer vom Harztyp und den zugesetzten Reaktionsmitteln stark von der Ableitung der Reaktionswärme, d.h. von der Schichtdicke des Formteils und von der Temperatur sowie der Wärmeleitfähigkeit des Werkzeugs ab. Inerte Rezepturbestandteile wie z.B. Glasfasern und Füllstoffe, senken die maximale Härtingtemperatur.

Mit Erreichen der Temperaturspitze ist der Härtingsprozess noch nicht abgeschlossen.⁵ Durch die Vernetzung nimmt die Beweglichkeit der Moleküle ab und die Reaktionsgeschwindigkeit wird langsamer. Die Nachhärtingtemperatur richtet sich nach der Wärmeformbeständigkeit des betreffenden Harztyps. Wird das UP-

Harz nicht vollständig gehärtet, ist es gegen Witterungs- und Chemikalieneinflüsse nicht so beständig, wie es aufgrund seines chemischen Aufbaus eigentlich möglich wäre. Zudem führt UV-Strahlung in diesem Fall zur einer vermehrten Vergilbung des Formteils.

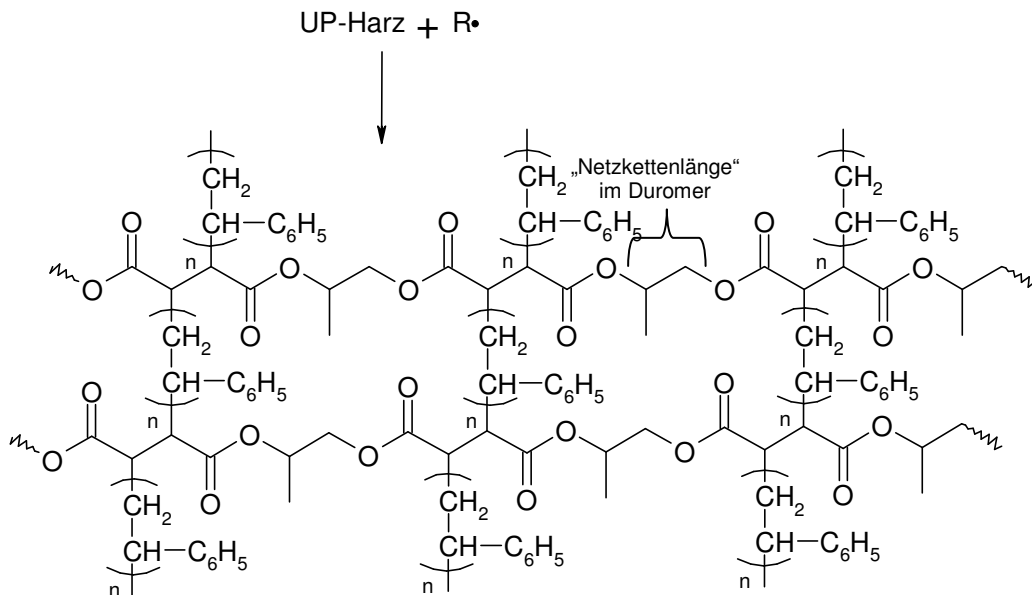


Abbildung 2.15: Härtung des ungesättigten Polyesters mit Reaktivverdünner Styrol zum vernetzten Duromer

Ein Initiator, der für die Warmhärtung eingesetzt wurde, ist das DTBPO (siehe Abbildung 2.16). Es wird verwendet, um die glasfaserverstärkten Prüfkörper im Pressverfahren herzustellen.

Die Abkürzung DTBPO steht für Di-tert.-butylperoxid. Neben dem Primärzerfall – also Bildung der Radikale – gibt es den Sekundärzerfall. Hierbei entstehen Produkte wie Aceton, Methan und tert.-Butanol, die toxikologisch unkritisch sind.

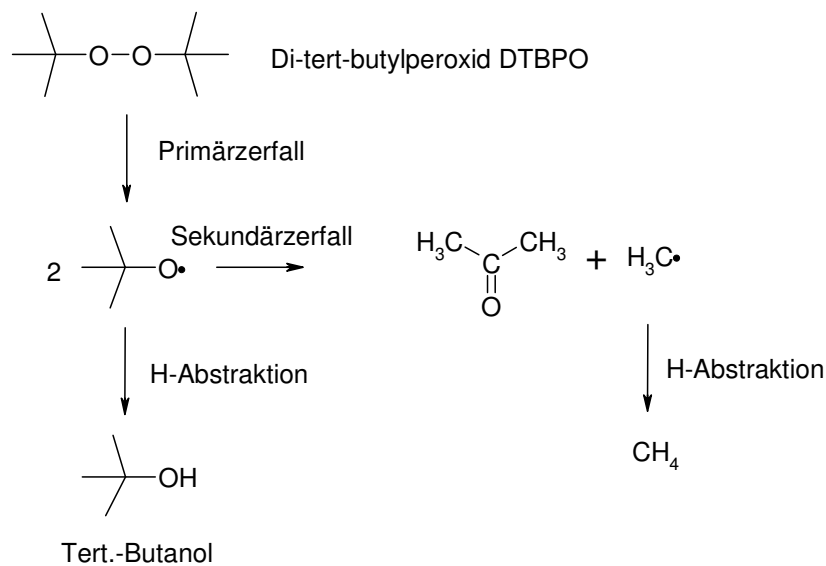


Abbildung 2.16: Struktur und Zerfall des Initiators DTBPO

2.2.4 Werkstoff SMC – Geschichte und Entwicklung

Unter SMC (aus dem Englischen Sheet Moulding Compound) versteht man ein verarbeitungsfähiges flächiges Halbzeug aus vernetzungsfähigen Harzen. Meist setzt es sich aus ungesättigten Polyesterharzen, Glasfasern, Füllstoffen und weiteren Additiven zusammen. Unter Einfluss von Wärme und Druck wird das Halbzeug fließfähig, nach der Verformung und Füllung der Werkzeugkavität härtet es thermisch aus.

Die SMC-Technologie geht auf den Anfang der 60er Jahre zurück. Man hatte entdeckt, dass bestimmte Polyesterharze mit Magnesiumoxid eindickbar sind. Das Ergebnis einer solchen Eindickung ist ein beträchtlicher Viskositätsanstieg. Die Anfangsviskositäten liegen im Bereich von 5.000 bis 20.000 mPa·s und können auf über 100 Mio. mPa·s steigen, so dass man ein zähes lederartiges Halbzeug erhält ⁸.

Neben dem Einsatz in der Elektroindustrie fand der Werkstoff SMC bald breite Anwendung in der Automobilindustrie. Pluspunkte für diesen Werkstoff sind die leichte Formgebung, die Korrosionsfreiheit, das geringe spezifische Gewicht im Vergleich zu Metallen, eine gute Steifigkeit und eine ausreichend hohe Temperaturbeständigkeit.

Zur Eindickung verwendet man basische Metalloxide und Metallhydroxide (siehe Abbildung 2.17) – in der Praxis sind dies vor allem MgO und $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Chemisch erfolgt bei der Eindickung eine Säure-Base-Reaktion der Säureendgruppe des Polyesters mit MgO bzw. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu Magnesiumcarboxylaten und Wasser. Die salzartigen und hochpolaren Mg-Carboxylate sind nur in sehr geringer Menge im mäßig polaren UP-Harz löslich – sie bilden eine eigene Nanophase, den Mg-Carboxylatcluster, der als multifunktionaler Vernetzungspunkt zu einem steilen Viskositätsanstieg der Paste führt. Bei starker Scherung, wie sie im Verlauf des Pressvorgangs auftritt, wird der Cluster auseinander gerissen. Die Cluster bilden sich jedoch nach Beendigung des Fließprozesses wieder zurück.

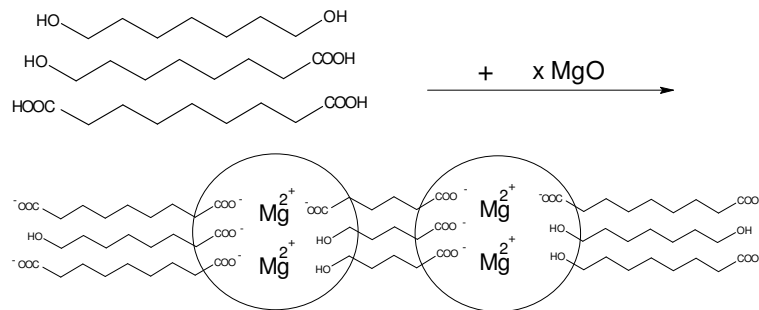


Abbildung 2.17: Bildung von Mg-Carboxylatcluster (schematisch)

Zur Optimierung der Eindickung ist es in der Regel erforderlich, das Harzsystem speziell für die SMC-Anwendung einzustellen. Dies betrifft vor allem die Molmasse und das Verhältnis von Säurezahl zu Hydroxidzahl. SMC-Harze weisen daher meist höhere zahlenmittlere Molmassen als Standardharze auf. Sie liegen in der Regel zwischen etwa 2000 und 3000 g/mol; Standardharze hingegen weisen lediglich Molmassen im Bereich von 1000 bis 2000 g/mol auf.

Das Verhältnis von SZ zu OHZ ist von besonderer Bedeutung, da die OH-Gruppen als Komplexbildner für das Mg^{2+} -Kation wirken. Aus dem gleichen Grund ist auch der Wassergehalt von Harz und Paste zu verfolgen und einzustellen. Eine optimale Eindickung ist in der Regel erreicht, wenn die Viskosität in der ersten Stunde nach MgO-Zugabe praktisch nicht ansteigt, in den folgenden 24 Stunden ein steiler Anstieg der Viskosität erfolgt und nach etwa 2 Wochen ein konstantes Viskositätsplateau erreicht wird.

2.2.5 Werkstoff BMC – Geschichte und Entwicklung

Die ersten glasfaserverstärkten Pressmassen gab es in Großbritannien und Deutschland ab 1954. Für die teigartigen Formmassen hat sich heute die Bezeichnung „BMC“ (bulk molding compound) eingebürgert.

Die Hauptanwendung lag bis Ende der 70er Jahre vorwiegend auf dem Elektrosektor. Dieser Anwendungsschwerpunkt änderte sich um 1980 durch spezielle BMC-Entwicklungen für Autoreflektoren, Zylinderkopfdeckel und Heckklappen⁸.

SMC- und BMC-Rezepturen sind in der Regel für ihre Anwendung speziell entwickelt und dementsprechend mit diversen Hilfs- und Füllstoffen ausgestattet. Im Folgenden wird eine vereinfachte Basisrezeptur dargestellt².

Tabelle 2.1: Typische Zusammensetzung von SMC und BMC (Angaben in Gew.-%)

Komponenten	SMC	BMC
UP-Harz	50-70	50-70
Schwind-Kompensator-Lösung	30-50	30-50
Organisches Peroxid	1-2	1-2
Füllstoff	100-200	175-350
Trennmittel (z. B. Zinkstearat)	3-6	2-5
Pigmente	0-10	0-10
Eindickpaste (35% MgO)	1-2	1-2
Glasfasern (Länge / Menge)	20-50 mm / 20-40	3-12 mm / 3-15

Für SMC und BMC können alle UP-Harze, die für die Heißhärtung geeignet sind und eindickfähig sind, eingesetzt werden. Die Reaktivität, die mechanischen und chemischen Eigenschaften sowie die Wärmeformbeständigkeit und die Dauergebrauchstemperatur werden wesentlich durch das UP-Harz bestimmt.

2.2.6 Schwindung und Schwundkompensation

Bei der Härtung von ungesättigten Polyestern - genauer gesagt beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand - nimmt das Volumen von UP-Harzen um etwa 6 bis 10 % ab. Die Höhe dieses Volumenschwundes hängt von der Zahl der Doppelbindungen im Polyestermolekül und dem Styrolgehalt des Harzes ab. Dieser Effekt führt zu großen Problemen, da die Formteile innere Spannungen aufweisen, sich verziehen können, dann nicht mehr ihrer Sollform entsprechen und zudem Einfallstellen an der Oberfläche aufweisen.

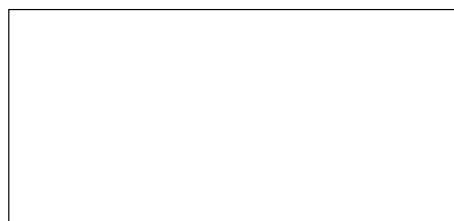
Durch Zusatz von Füllstoffen und Glasfasern bzw. thermoplastischen Kunststoffen kann dieser Effekt vermindert bzw. sogar verhindert werden. Glasfasern und Füllstoffe verringern den Schwund entsprechend ihres Volumenanteils im Bauteil. Man bezeichnet die verwendeten thermoplastischen Kunststoffe auch als Low Shrink oder Low Profile Additive und spricht von Schwundkompensation. In der Praxis werden vor allem gesättigte Polyester, Polymethylmethacrylat und Polyvinylacetat, aber auch andere, eingesetzt.

Mittels Schwundkompensation verteilt man den makroskopischen Schwund, der bei der Härtung von UP-Harzen auftritt, auf viele mikroskopisch kleine Hohlräume im Werkstoff. Man erhält so Formteile, die weitestgehend spannungs- und verzugsfrei sind, deren äußere Geometrie die Kavität des Werkzeugs bestmöglich abbildet und die dann lackierfähige Class A Oberflächen aufweisen. Dazu bringt man in das Harz eine Thermoplastphase ein, die unter den Bedingungen der Härtung weich und nachgiebig ist. Die im Verlauf der Härtung auftretenden Schwundspannungen lösen sich an der Phasengrenze Duromer-Thermoplast. Der entstehende Hohlraum ist zunächst an der Phasengrenze lokalisiert und wird danach unter Verminderung der Grenzflächen (= inneren Oberflächen) von der Thermoplastschmelze umflossen, so dass in aller Regel kugelförmige Hohlräume (mit einigen µm Durchmesser) resultieren, die in der Thermoplastphase eingeschlossen sind.

Die Schwundkompensation funktioniert umso besser, je spröder, d.h. je höher vernetzt, das Duromer ist. Die besten Ergebnisse werden mit ungesättigten Polyestern erzielt, die ausschließlich Maleinsäureanhydrid als Dicarbonsäure

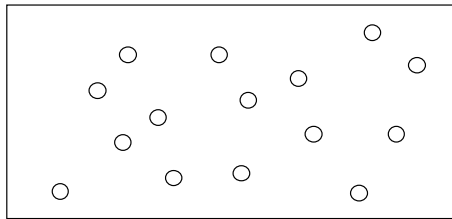
enthalten. Man kann den Zusammenhang auch so formulieren: Je zäher das Duomer, umso ausgeprägter der Spannungsabbau im Duomer, umso geringer die Spannungsübertragung an die Grenzfläche zum Thermoplasten und damit die Schwundkompensation. In der Praxis werden auch zähere UP-Harze mit geringerer Doppelbindungsichte schwundkompensiert – man erzielt damit eine immer noch ausreichende Dimensionsstabilität und Spannungsfreiheit, allerdings keine lackierfähigen Class-A-Oberflächen.

Low - Profile - Formulierung



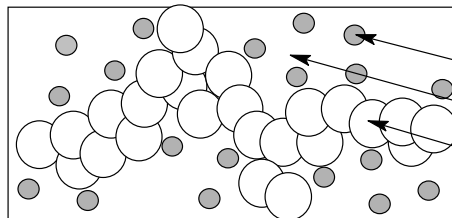
Vor der Härtung:

1-phasige Mischung aus UP-Harz und styrolischer PVAc-Lösung oder Polyesterlösung



während der Härtung:

gebildetes Duomer wird unlöslich



Nach der Härtung:

Hohlraum mit Gasphase

PVAc

Duomergerüst aus "zusammengewachsenen" Perlen

Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Low-Profile-Morphologie (Perlstruktur) ¹²

Die Low Profile (LP) Formulierung ist charakterisiert durch die Verwendung von thermoplastischen Polymeren, die im UP-Harz vor der Härtung einphasig löslich sind. Hierzu gehören Polyvinylacetat (PVAc) sowie gesättigte Polyester auf Basis von Adipinsäure, Ethylenglykol und 1,2-Propylenglykol. Die Low Profile Formulierung erlaubt eine sehr hochwertige Schwundkompensation – man kann zum Beispiel Kfz-Teile mit lackierfähigen Oberflächen herstellen – so genannte „Class A“-

¹² Diplomarbeit Tobias Kiepe, 2004

Formulierungen, deren Oberflächen der Qualität von Automobilstahl entsprechen. Ein wesentlicher Grund für die hochwertige Schwundkompensation liegt in der besonders gleichmäßigen Verteilung des Schwundkompensators im Duromer, die sich aus der Einphasigkeit vor der Härtung ergibt.

Low - Shrink - Formulierung

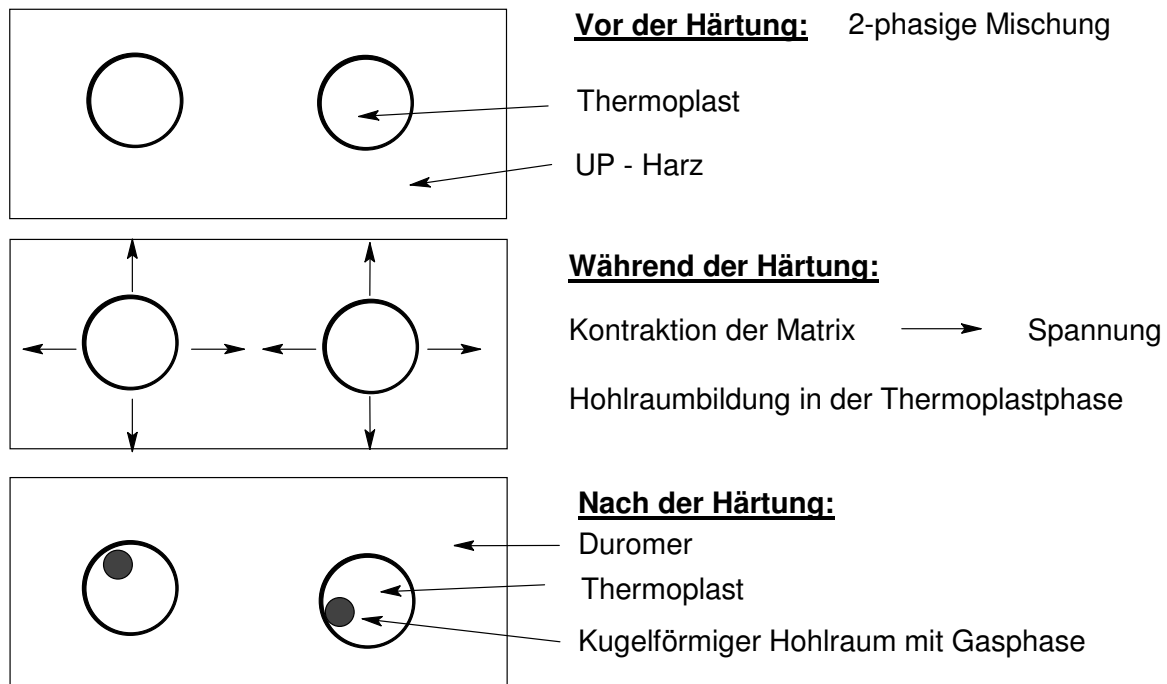


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Low-Shrink-Morphologie (Hohlkugelstruktur) ¹²

Bei der Low Shrink (LS) Formulierung ist die styrolische Thermoplastlösung im UP-Harz unlöslich, d.h. man geht von einem zweiphasigen System aus. Verwendet werden styrolische Lösungen von Polystyrol und Dienkautschuken sowie Polyethylen in Form von feinem Pulver. Die Schwundkompensation ist umso besser, je gleichmäßiger die Thermoplasttropfen im UP-Harz dispergiert sind. Mit Low Shrink Formulierungen erzielt man spannungsarme, dimensionsstabile Formteile – aber in der Regel keine lackierfähigen Oberflächen.

2.2.7 Verarbeitung von SMC und BMC

SMC und BMC werden heiß verpresst bzw. in modifizierten Spritzgießmaschinen verarbeitet. Unter Heißpressen versteht man die Verarbeitung bei Temperaturen über

120 °C bei einem Druck von 5 bis 150 bar, ¹³ die Härtingszeit beträgt in Abhängigkeit vom Material und der Materialdicke etwa 20 bis 60 Sekunden pro mm Wandstärke¹⁴. Vorwiegend erfolgt dies in Stahlwerkzeugen. Das BMC, das im Hinblick auf die Zusammensetzung dem SMC sehr ähnlich ist, kann feucht-klebrig bis klebfrei sein.

¹³ M. Reyne, Composite Solutions, ISBN 2-9523276-0-6

¹⁴ Davis, Gramann, Osswald, Rios, Compression Molding, ISBN3-446-22166-2

3 Problemstellung und Zielsetzung

3.1 *Stand der Technik bei Anwendungstemperaturen größer 180 °C*

Für Anwendungstemperaturen oberhalb von 180 °C kommen nur wenige UP-Harze in Frage. In der Regel handelt es sich bei diesen UP-Harzen um so genannte „Pure Maleics“. Mit dieser Branchenbezeichnung meint man UP-Harze ausschließlich auf Basis von Maleinsäure(anhydrid) bzw. Fumarsäure als Dicarbonsäure. Etablierte Produkte sind die P18-Typen der Fa. DSM. Hierbei handelt es sich um Produkte auf Basis von Maleinsäureanhydrid und Propylenglykol (siehe Abbildung 2.7 und Abbildung 2.8). Auf ein Problem sei hingewiesen: Bei diesen hohen Anwendungstemperaturen, kommt es zur Emission von niedermolekularen organischen Bestandteilen des duromeren Netzwerkes. Dabei handelt es sich um Wasser, CO₂, Initiatorfragmente u.ä. Bei Temperaturen größer 200 °C tritt zudem Netzwerkabbauf durch Esterpyrolyse auf.

Ein Einsatzstoff, der speziell in den USA von großer Bedeutung ist, ist das Dicyclopentadien (DCPD) (siehe Abbildung 3.1). DCPD ist ein Nebenprodukt des Steamcrackings und als solches besonders preiswert. Es reagiert mit Maleinsäure bei etwa 130 °C zu einem Halbester, der weiter verestert werden kann. Bei hohem DCPD-Gehalt ergeben sich niedermolekulare Polyester, die UP-Harze mit geringem Styrolgehalt ermöglichen. Die hieraus resultierenden Duromeren können bei Temperaturen von 180 °C und höher thermooxidativ nachgehärtet werden, so dass Werkstoffe mit einer hohen Glasübergangstemperatur (etwa 200 – 220 °C) und Wärmeformbeständigkeit resultieren¹⁵.

¹⁵ Produktdatenblatt Fa. DSM, Daron 11-103

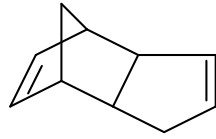


Abbildung 3.1: Dicyclopentadien (DCPD)

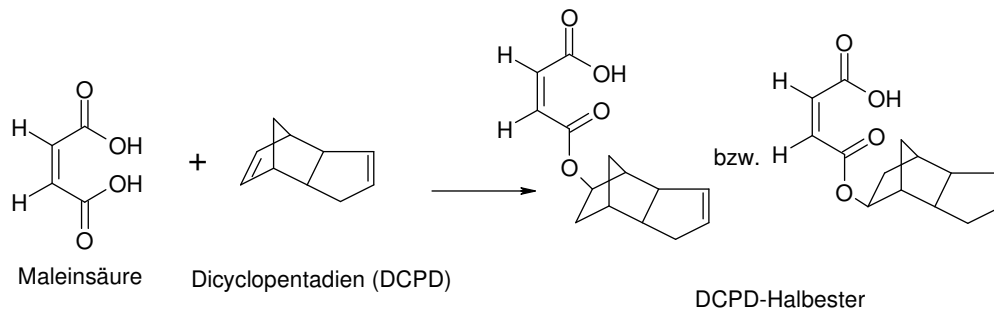


Abbildung 3.2: Addition von Maleinsäure und DCPD

Die zweite Möglichkeit besteht darin, über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion, ab etwa 170 °C, das DCPD zu Cyclopentadien (CPD) zu spalten. Dieses kann dann direkt mit Maleinsäureestern bzw. Fumarsäureestern zu endo-Methylen-tetrahydrophthalsäureestern reagieren.

Hinzu kommen die Hybrid-Harze: Dies sind Systeme aus einem niedrigmolekularen Vinylesterharz auf Basis von Bisphenol A (gelöst in Styrol) und einem lösemittelfreien polymeren Isocyanat (MDI) als zweiter Komponente. Diese Produkte werden auch als Vinylester-Urethane bezeichnet, sie verbinden die Vinylesterchemie mit der Polyurethanchemie. Als 2-Komponentensystem erfordern sie eine Polyurethanmaschine, die die Komponenten in einem Mischkopf homogen vermischt und einer Form zuführt. Die Vernetzung erfolgt zu einem radikalisch (Peroxid erforderlich) und zum zweiten über das Polymere Isocyanat.¹⁶

Solche 2-Komponenten-Systeme können bei richtiger Verarbeitung und Nachhärtung Glasübergangstemperaturen von etwa 220 °C¹⁷ aufweisen. Weiterhin zeigen sie gute Haftungseigenschaften und hohe chemische Beständigkeit. Leider sind sie wegen

¹⁶ Andreas Göbel, Daron XP 45 ein Vinyl Ester Urethan Hybrid Harz, KERAVERIN PTFE Symposium, 20./21.03.2003

¹⁷ Produktdatenblatt Fa. DSM, Daron XP 45

des 2-Komponentencharakters nicht als SMC- und BMC-Harz geeignet, da sie beim Vermischen sofort reagieren und somit lagerstabile Compounds nicht zulassen.

In der allgemeinen Literatur sind kaum Hinweise zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur zu finden. Ein einziger interessanter Hinweis wurde in der Patentliteratur gefunden: das Japanische Patent DE 102 49 400 A1 der Fa. KOITO MANUFACTURING Co., LTD., Tokio aus dem Jahre 2003. Dort wird u.a. ein UP-Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 214 °C beschrieben, das auf der Basis konventioneller Diole hergestellt wurde. Dabei versuchte KOITO, einen optimalen Abstand zwischen den Malein- bzw. Fumarsäureestereinheiten einzustellen. Die optimale Netzkettlänge im Duomer, (siehe Abbildung 2.15) wird mit einer speziellen Diol-Mischung aus Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Diethylenglykol und Neopentylglykol erzielt, wobei sich eine mittlere Diolkettlänge von 3 bis 4 C-Atomen zwischen den OH-Gruppen als Optimum erweist.

Das KOITO Harz mit der Glasübergangstemperatur von 214 °C wurde im Rahmen dieser Arbeit nachgestellt. Eigene Messung ergab eine Glasübergangstemperatur von 208 °C. Jedoch konnte die Hochtemperatur-Emission¹⁸ - bei 210 °C gemessen - nicht verringert werden. Die Dauertemperaturbeständigkeit lies sich ebenfalls nicht verbessern, da die Esterpyrolyse im Vergleich zu P18-Typen nicht zurück gedrängt werden konnte.

¹⁸ Fa. Lorenz, Wallenhorst, Dr. Jaschinski

3.2 *Praktischer Nutzen einer T_G -Erhöhung*

Eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur bzw. der Wärmeformbeständigkeit macht es möglich, Konkurrenzmaterialien, wie z.B. Phenol-Harze, Epoxid-Harze, Hochtemperatur-Thermoplaste oder auch Metalle in einigen Anwendungen durch das neue Hochtemperatur-UP-Harz zu substituieren.

Ein Anwendungsbeispiel sind Automobil-Scheinwerfer. Es wird zwar bereits ein Großteil der Scheinwerfer aus BMC gefertigt, jedoch sind aufgrund gestiegener Lichtleistung und einer daraus resultierenden höheren Wärmeentwicklung (punktuell deutlich über 180 °C) die BMC-Scheinwerfer an ihre Leistungsgrenze gekommen. Ein wesentliches Problem sind die bei hohen Temperaturen auftretenden organischen Emissionen, das so genannte Fogging. Bei Harzen mit einer höheren Glasübergangstemperatur ist zu erwarten, dass diese bei gleicher Temperatur auch wegen ihrer höheren Wärmeformbeständigkeit nicht so stark zur Hochtemperaturremission neigen bzw. austretende niedermolekulare Bestandteile wirksamer im Netzwerk zurückgehalten werden, weil ihre Segmentbeweglichkeit bei gleicher Temperatur geringer ist.

Weitere Vorteile sind, dass wegen der höheren T_G auch höhere Werkzeugtemperaturen und somit kürzere Taktungen bei der Verarbeitung auf BMC-Spritzgießmaschinen ermöglicht werden. Eine höhere Werkzeugtemperatur bietet auch eine breitere Auswahl bei den Initiatoren.

3.3 Konzepte zur Anhebung der Netzwerk- T_G und der thermischen Stabilität

Eine Optimierung der Glasübergangstemperatur wird im Wesentlichen durch 3 Parameter erreicht:

- hohe Kettensteifigkeit
- hohe Vernetzungsdichte bzw. optimierte Vernetzungsdichte
- geringe Anzahl von freien Kettenenden

Voraussetzung für eine Optimierung sind die richtige Menge an Reaktivverdünner - Verhältnis reaktiver Doppelbindungen zu Styrol - sowie die passenden Peroxide und Härtungstemperaturen.

Hinsichtlich der thermischen Stabilität können noch bausteinspezifische Effekte eine Rolle spielen, die sich auf die chemische und thermooxidative Beständigkeit auswirken.

3.3.1 Erhöhung der Kettensteifigkeit

Um die Kettensteifigkeit der Polymerkette zu erhöhen, können cycloaliphatische Diole verwendet werden. Ein cycloaliphatischer Baustein der bereits in der UP-Harzchemie verwendet wird ist das Tricyclodecandimethanol (TCD-DM¹⁹). Dieses Diol erhöht aufgrund seiner sperrigen Ringstruktur die Kettensteifigkeit des ungesättigten Polyesters und die des daraus resultierenden Netzwerks.

Seit mehr als 40 Jahren wird das UP-Harz Vestopal 400²⁰ auf Basis von TCD-DM hergestellt. Vestopal 400 ist lufttrocknend – härtet also mit klebfreier Oberfläche in Gegenwart von Luft-Sauerstoff – und zeichnet sich darüber hinaus durch eine hohe Chemikalienbeständigkeit, hohe Hydrolysebeständigkeit und relativ geringen

¹⁹ Produktbezeichnung Fa. Oxea, Oberhausen

²⁰ Produktbezeichnung ehemals Fa. Hüls AG, wird heute von Fa. Allchemie, Belgien, produziert

Härtungsschrumpf aus. In der Norm DIN 18820 bilden die TCD-DM-Harze eine eigene Klasse – die Gruppe 4. Ihre kommerzielle Bedeutung ist jedoch eher gering.²¹

3.3.2 Optimierte Vernetzungsdichte

Auch das Patent DE 102 49 400 A1 der Fa. KOITO MANUFACTURING Co. LTD., Tokio gibt Auskunft über ein solches Optimum, das sich offensichtlich ergibt, wenn die eingesetzten Diole im Mittel 3 bis 4 C-Atome zwischen den beiden funktionellen OH-Gruppen aufweisen. Dabei kann ggf. eines der C-Atome auch ein Heteroelement (O, S, N, ...) sein.

Es ist somit denkbar, dass die heutigen MS-PG-Harze (P18-Typen) einen zu geringen Abstand zwischen den Doppelbindungen besitzen und somit nicht optimal vernetzt werden können.

3.3.3 Zahl der Kettenenden

Die Zahl der Kettenenden wird über die Molmasse des ungesättigten Polyesters gesteuert. Hier sind jedoch die OH-Endgruppen und die COOH-Endgruppe differenziert zu betrachten, da die Maleinsäure bzw. der Fumarsäure über die Doppelbindung im Duromer vernetzt wird und somit nur ein „kurzes“ Kettenende liefert. Bei einer OH-Endgruppe hingegen kommt zusätzlich noch das ganze Diol als freies Kettenende hinzu.

²¹Kunststoff-Handbuch 10 „Duroplaste“, Carl Hanser Verlag, 1988

3.3.4 Wahl des Reaktivverdünners

Als Reaktivverdünner für die UP-Harze eignen sich die Monomere, die den ungesättigten Polyester mit niedriger Viskosität lösen (möglichst wenig Knäuelexpansion) und eine ausreichende Reaktivität bei der Vernetzung besitzen. Zusätzlich muss die thermische Stabilität der Struktureinheit im vernetzten Zustand gegeben sein.

Neben der Art des Reaktivverdünners, hat auch die Menge einen Einfluss auf die Eigenschaften des Duromers, da die Vernetzungsdichte von der Länge der Oligo-Reaktivverdünner-Segmente bestimmt wird. Die mittlere Länge dieser Oligo-Reaktivverdünner-Segmente wird über das Verhältnis der Stoffmenge des Reaktivverdünners zur Stoffmenge der reaktiven Doppelbindungen gesteuert.

Betrachtet man allein die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere z. B. Styrol (90-100 °C) und 4-tert. Butylstyrol (126-129 °C.²²), so kann man sich vorstellen, dass die Wahl des Reaktivverdünners einen Einfluss auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften haben kann.

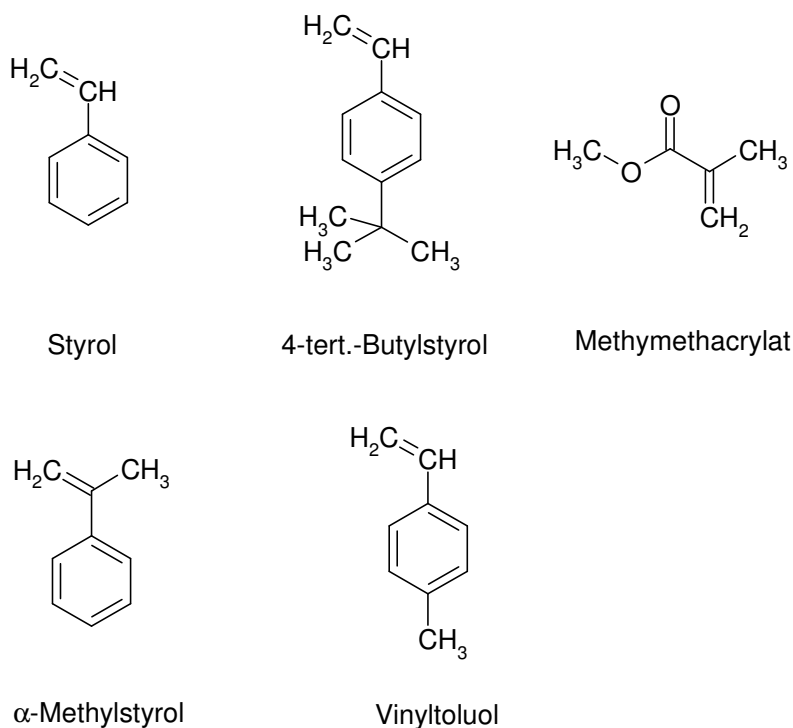


Abbildung 3.3: Reaktivverdünner

²² Polymer Handbook, Wiley-Interscience, 4. Auflage, 1999

Zudem spielen die Copolymerisationsparameter von Reaktivverdünner und Fumardiestereinheit (bzw. Maleinsäurediestereinheit) eine wichtige Rolle: So erhält man einen deutlichen Abfall der Glasübergangstemperatur, wenn der Reaktivverdünner Styrol durch zum Beispiel Methylmethacrylat oder andere Acrylate und Methacrylate ersetzt wird, weil diese Monomere die Vernetzungsdichte des ungesättigten Polyesters nicht ausschöpfen (unzureichende Copolymerisation).

Bei der Betrachtung der Ceillingtemperaturen von Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) zeigt sich ein weiterer Vorteil des Styrols. PS weist eine Ceillingtemperatur von 310 °C und PMMA eine von 220 °C ²². Auch vor diesem Hintergrund ist Styrol für Hochtemperaturanwendungen zu bevorzugen.

3.3.5 Bausteinspezifische Effekte

Zusätzlich zu den genannten Effekten können noch bausteinspezifische Effekte eine Rolle spielen. So kann der Einsatz von TCD-DM als Diol, die chemische und thermooxidative Beständigkeit erhöhen. Dieser Effekt wird vor allem durch die im TCD-DM vorliegenden tertiären Wasserstoffatome erzielt, da diese leicht abstrahiert werden können und so molekularer Sauerstoff bzw. oxidative Abbauprodukte leicht an diesen Stellen abgefangen werden können. Zudem kann es hilfreich sein, dass neben TCD-DM erforderliche zweite Diols so auszuwählen, dass eine Esterpyrolyse nicht möglich ist. Hierzu eignet sich z.B. Neopentylglykol das keinen β -Wasserstoff aufweist. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die P18-Typen eine Neigung zur Esterpyrolyse aufweisen (Abbildung 4.12).

TCD-DM führt naturgemäß zu Harzen und Duromeren mit besonders geringer Polarität. Dies sollte z.B. die Wasseraufnahme verringern. Allerdings wird dadurch auch die Lackhaftung auf dem Duromer signifikant herabgesetzt.

4 Ergebnis und Diskussion

Um die Eigenschaften von TCD-DM-haltigen UP-Harzen zu untersuchen, wurden Harze auf Basis von 1 mol Fumarsäure, 0,5 mol TCD-DM und 0,5 mol eines zweiten Diols verwendet. Diese Mischungsverhältnisse waren notwendig, um die Löslichkeit des ungesättigten Polyesters in Styrol zu gewährleisten. Ein weiterer Punkt ist die Kristallisationsneigung von der im Polyester vorhandenen Fumarsäureester-Diol-Einheiten. Es muss sichergestellt werden, dass die hergestellten ungesättigten Polyester keine bzw. nur eine geringe Kristallisationsneigung aufweisen.

4.1 Charakterisierung des ungesättigten Polyesters

Um den Kondensationsfortschritt zu verfolgen, wurden die Säurezahl und die Schmelzviskosität gemessen. Am Ende der Kondensation wurden die Endwerte festgehalten und der ungesättigte Polyester per GPC charakterisiert (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Säurezahl, Schmelzviskosität und Molmasse der ungesättigten Polyester

Zusammensetzung	Säurezahl [mg KOH/g]	Schmelz- viskosität [mPa·s]	M _w [g/mol]
FS ₁ EG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	28,9	630/1250s ⁻¹	3040
FS ₁ PG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	31,5	920/1250s ⁻¹	2470
FS ₁ NPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	33,1	860/2500s ⁻¹	3340
FS ₁ PD13 _{0,25} PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	30,4	500/2500s ⁻¹	3520
FS ₁ PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	22,4	710/2500s ⁻¹	5810
FS ₁ DEG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	26,3	640/2500s ⁻¹	4440
FS ₁ DPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	23,0	760/2500s ⁻¹	4930
FS ₁ HD16 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	19,1	850/2500s ⁻¹	5390
FS ₁ HPN _{0,5} TCD-DM _{0,5}	22,4	710/2500s ⁻¹	4960

In der Tabelle sind nur die massenmittleren Molmassen M_W angegeben worden, da im unteren Molmassenbereich die Werte u.a. durch Assoziation und mäßiger Auftrennung der niedermolekularen Anteile nur bedingt verwendbar sind. Darum ist auf die Angabe der zahlenmittlere Molmasse M_N verzichtet worden. Die ermittelten Werte der Säurezahl und der massenmittleren Molmasse liegen im UP-Harz üblichen Bereich. Jedoch liegen die Schmelzeviskositäten deutlich höher als die der P18-Typen (800 mPa·s bei 10000s⁻¹).

Tabelle 4.2: Optische Beurteilung der hergestellten ungesättigten Polyester in styrolischer Lösung und als ungelöste erstarrte Schmelze

Zusammensetzung	Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt	Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt
FS ₁ EG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	Klar	Klar
FS ₁ PG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	Trübung	Trübung
FS ₁ NPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	Trübung	Trübung
FS ₁ PD13 _{0,25} PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	Trübung	Klar
FS ₁ PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	Trübung	Trübung
FS ₁ DEG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	Klar	Klar
FS ₁ DPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	Klar	Trübung
FS ₁ HD16 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	Trübung, hochviskos – gelartig	Trübung
FS ₁ HPN _{0,5} TCD-DM _{0,5}	Klar	Klar

Die Tabelle 4.2 zeigt das Trübungsverhalten der styrolischen Lösungen und der reinen ungesättigten Polyester. Bei den EG-, DEG- und HPN-Harzen zeigt sich, dass die nicht gelösten als auch die in Styrol gelösten ungesättigten Polyester ein rein amorphes und einphasiges Verhalten im makroskopischen Bereich aufweisen. Alle anderen Harze zeigen eine Trübung, die u. a. durch Kristallisation des ungesättigten Polyesters verursacht werden können, wie die Arbeiten von ²³ und ²⁴ zeigen.

Fazit: Das Kristallisationsverhalten in styrolischer Lösung und das Kristallisationsverhalten der reinen ungesättigten Polyester gehen nicht ganz parallel. Es zeigt sich jedoch, dass die gelösten Harze lagerstabil sind. Es findet also keine makroskopische Phasenseparation statt – wie z.B. eine Sedimentation der kristallinen Phase.

Eine Trübung der styrolischen Lösung, d.h. des UP-Harzes, kann verschiedene Ursachen haben:

- Eine Trübung der styrolischen Lösung ist auf das Vorliegen von gelöster amorpher und ungelöster kristalliner bzw. styrolunlöslicher Phase zurückzuführen. Getrübte Harze haben sich aber dennoch sehr oft als lagerstabil erwiesen (häufigster Fall).
- Es kann ein Hinweis auf geringe Styrollöslichkeit bzw. auf eine geringe Styrolverträglichkeit sein.
- In einigen Fällen entweichen eingerührte Luftblasen nur sehr langsam aus dem Harz

Trübung des styrolfreien ungesättigten Polyesters kann vor allem zwei Ursachen haben:

- Die Trübung der unstyrolisierten Harze kann auf eingerührtes Inertgas und die daraus resultierende Lichtbrechung zurückgeführt werden.
- Der ungesättigte Polyester, kristallisiert partiell beim Abkühlen. Dies kann anhand der Eintrübung einer gasblasenfreien Schmelze beurteilt werden.

²³ H.V. Boenig, Unsaturated Polyesters, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1964

²⁴ Herman F. Mark, Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Volume 11, John Wiley & Sons, Inc., 1969

4.2 Referenzsystem P18-21 und Polystyrol (PS)

Als Referenzsystem wurde das UP-Harz Palapreg P18-21 der Fa. DSM verwendet. Dieser Harztyp zeichnet sich durch eine mittlere Viskosität und hohe Reaktivität aus. Es ist ein bevorzugtes SMC- und BMC-Harz, da sich in Kombination mit einem thermoplastischen Schwundkompensator sehr gute Oberflächenqualitäten erzeugen lassen. Dieses Harz weißt laut Produktdatenblatt eine Glasübergangstemperatur von 185 °C bei 10Hz auf (DIN 53445).

Aus dem Referenzharz wurde ein Prüfkörper hergestellt und mittels DMA charakterisiert (siehe Kap. 5.2.2). Die ermittelte Glasübergangstemperatur lag bei 184 °C (10Hz) und stimmt somit recht gut mit dem Literaturwert überein.

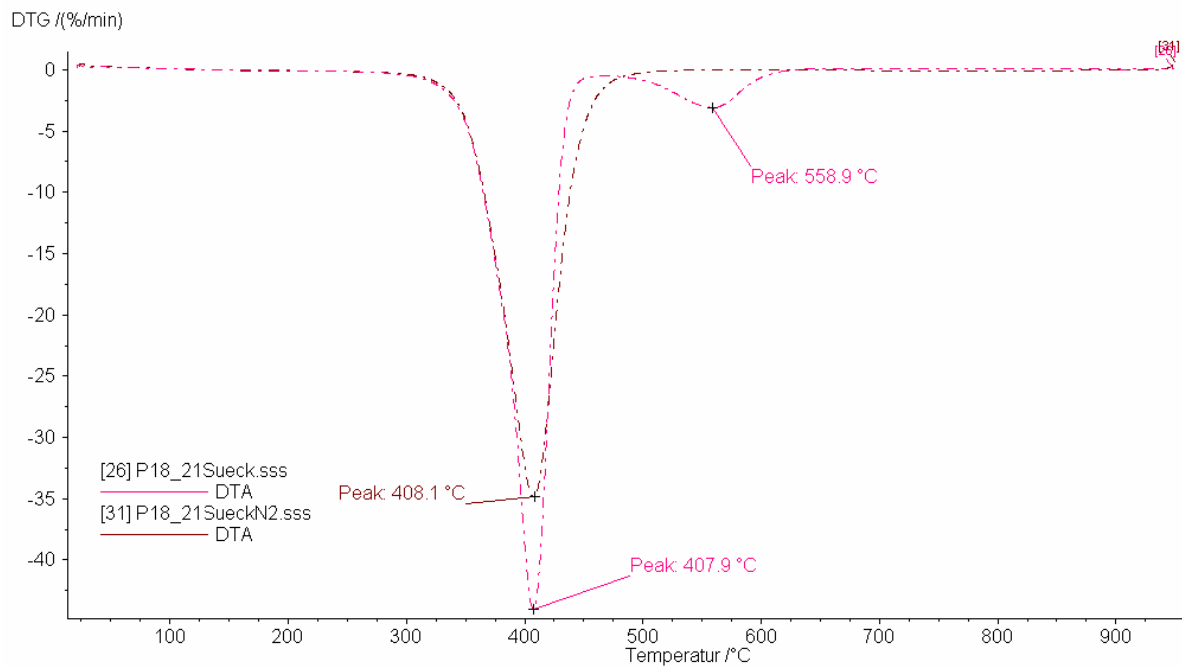


Abbildung 4.1: DTG Messung N2/Luft P18-21

Weiterhin zeigt die DTG-Messung (siehe Kap. 6.5), dass die Abbaumaxima bei 20 K/min sowohl unter Stickstoff als auch unter Luft bei ca. 408 °C liegen. Wie zu erwarten war, liegt die Abbaugeschwindigkeit der Messung unter Luft höher. Bei 558,9 °C zeigt sich hier der typische Veraschungspeak.

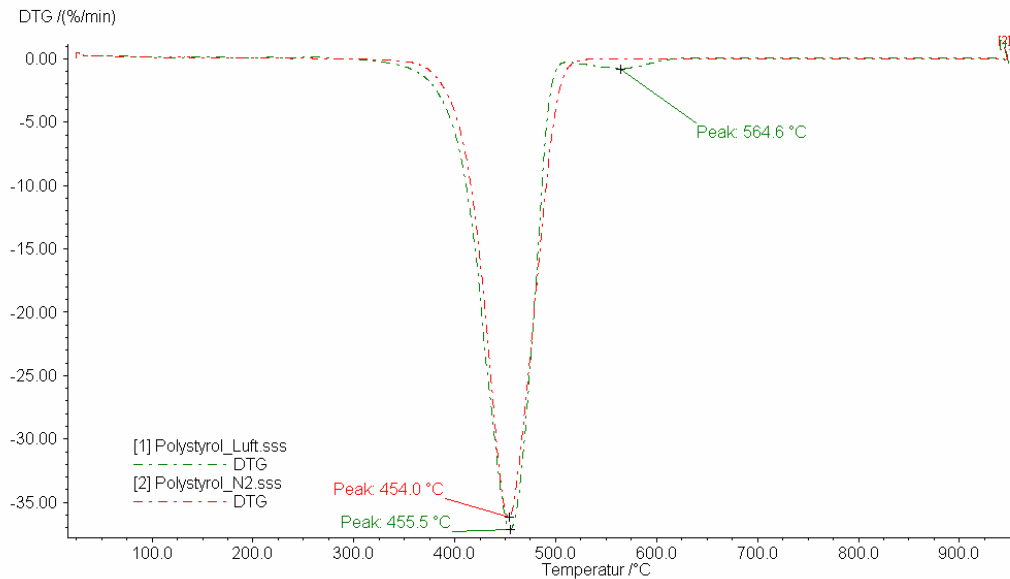


Abbildung 4.2: DTG von Polystyrol

Um den Einfluss der oligomeren Styrol-Einheiten im Duomer bewerten zu können, wurde ein reines Polystyrol als Referenz verwendet. Die DTG in Abbildung 4.2 zeigt ein Abbaumaximum bei etwa 455 °C. Vergleicht man die DTG Messung von P18-21 (408 °C) mit der von Polystyrol, so sieht man, dass das Duomer eine deutlich geringere Temperatur aufweist. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die DTG-Messung des Polystyrols nicht im vollen Umfang auf die oligomeren Styrol-Einheiten zu übertragen ist. Die Messung lässt dennoch die Vermutung zu, dass der ungesättigte Polyester das thermisch „schwächere“ Glied im Duomer ist.

4.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde eingesetzt, um sicher zu stellen, dass die Umsetzung des Reaktivverdünners mit dem ungesättigten Polyester vollständig ist. Wie die Messung (siehe Abbildung 4.3) zeigt, kann bei der Härtung der Proben mit fortschreitendem Umsatz eine Abnahme der C=C-Bande bei 1630 cm^{-1} . Eine weitere Bande bei 1413 cm^{-1} nimmt mit steigendem Umsatz ab. Diese zweite Bande wird durch die Deformation der beiden an der Vinyl-Einheit gebundenen Wasserstoffe des monomeren Styrols erzeugt.

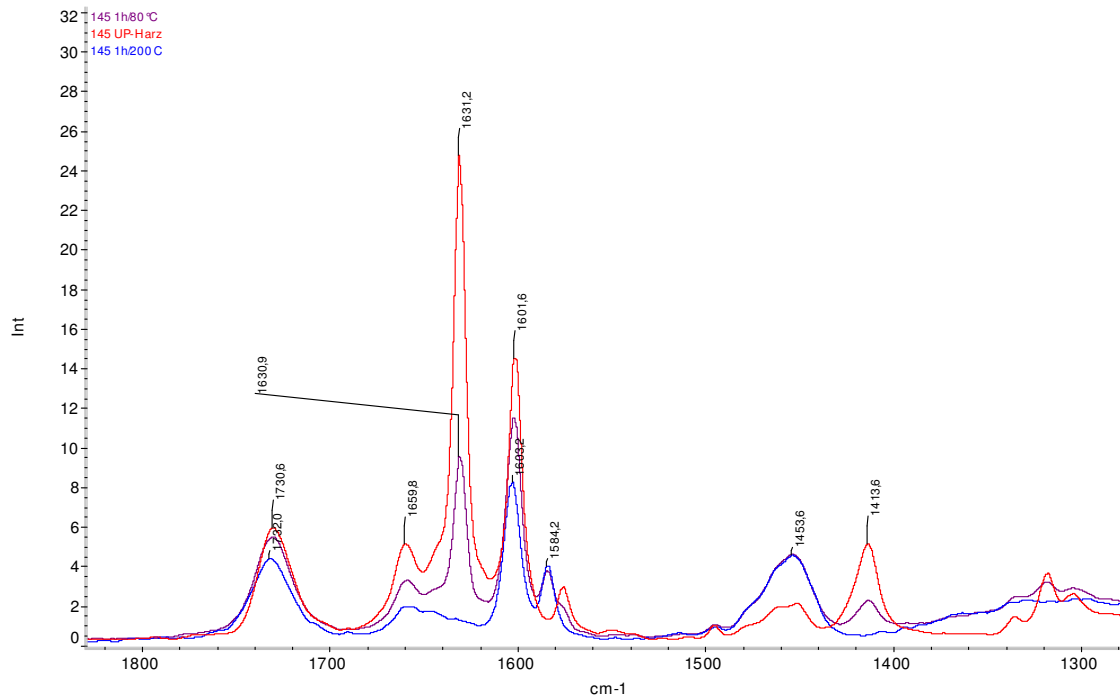


Abbildung 4.3: Raman-Spektrum von FS₁NPG_{0,5}TCD-DM_{0,5} UP-Harz in 40% Styrol, 1h bei 80 °C und zusätzlich 1h bei 200 °C

Die spektroskopische Untersuchung zeigt, dass erst durch die Nachhärtung von 1h bei 200 °C der Probekörper vollständig ausgehärtet ist. Eine vollständige Umsetzung des Styrols mit dem ungesättigten Polyester ist zwingend notwendig, da sonst die weiteren Untersuchungen durch die Nachvernetzung beeinträchtigt werden. Dieses zeigt sich insbesondere im E-Modul und tan δ -Verlauf (siehe Abbildung 8.1).

4.4 Ermittlung der Glasübergangstemperaturen nicht verstärkter Duromere

Um die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Doppelbindungsabstand zu untersuchen, wurden die kondensierten Harze in 40 Gew.-% Styrol gelöst und gehärtet (Kap. 5.2.2). Die Glasübergangstemperaturen wurden mittels DMA (zweiarmige Biegung und Torsion) ermittelt (siehe Tabelle 4.3). Wie zu erwarten ist, fällt die Glasübergangstemperatur mit Verringerung der Doppelbindungsichte bzw. mit steigender Kettenlänge im zweiten Diol. Zusätzlich wird die mittlere Kettenlänge der Diole (mKID) im ungesättigten Polyester angegeben. Die mittlere Kettenlänge entspricht der Anzahl der C-Atome bzw. der vorhandenen Heteroelemente (z.B. O) zwischen den beiden OH-Gruppen der Diole (siehe Tabelle 8.2). Da es sich bei dem TCD-DM Diol um ein Isomerengemisch handelt, wurde hierfür eine mittlere Kettenlänge von 6,5 festgelegt.

Tabelle 4.3: Übersicht der Glasübergangstemperaturen der zweiarmigen Biegung (zB) und Torsion

Zusammensetzung	mKLD	T _G -zB [°C] 1 Hz	T _G -zB [°C] 10 Hz	T _G -Torsion [°C] 1 Hz
FS ₁ EG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	4,25	232	246	227
FS ₁ PG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	4,25	232	240	223
FS ₁ NPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	4,75	225	235	223
FS ₁ PD13 _{0,25} PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	5,25	221	232	216
FS ₁ PD15 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	5,75	206	221	205
FS ₁ DEG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	5,75	221	230	216
FS ₁ DPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	5,75	216	225	214
FS ₁ HD16 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	6,25	213	223	206
FS ₁ HPN _{0,5} TCD-DM _{0,5}	6,75	201	209	203

Vergleicht man die Werte der Tabelle 4.3, so zeigen die 10 Hz-Messungen erwartungsgemäß die höheren Glasübergangstemperaturen im Vergleich zu den 1 Hz-Messungen. Stellt man die 1 Hz-Messungen der zweiarmigen Biegung der Torsions-Messung gegenüber, so sieht man Unterschiede, die sowohl messtechnisch als auch von der Probenvorbereitung her stammen können (siehe

Kap. 5.2.2). Bei $\text{FS}_1\text{EG}_{0,5}\text{TCD-DM}_{0,5}$ und $\text{FS}_1\text{PG}_{0,5}\text{TCD-DM}_{0,5}$ ist bei gleicher mKID die Glasübergangstemperatur des PG haltigen Duromeres geringer. Gleiches gilt für den Vergleich von $\text{FS}_1\text{DEG}_{0,5}\text{TCD-DM}_{0,5}$ und $\text{FS}_1\text{DPG}_{0,5}\text{TCD-DM}_{0,5}$.

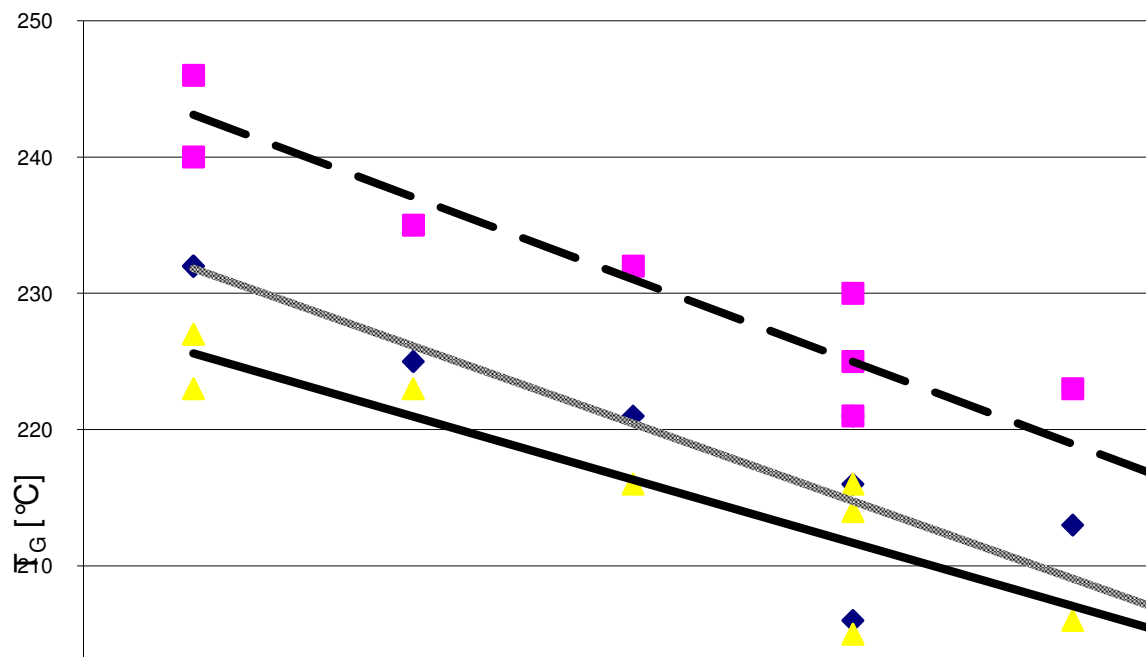


Abbildung 4.4: Verhalten der Glasübergangstemperaturen der nicht verstärkten Duromere mit steigender mittleren Kettenlänge des Diols

In Abbildung 4.5 sind die G' - und $\tan \delta$ -Kurven der Duromere zu sehen. Der G' -Modul fällt – wie zu erwarten ist – mit steigender Temperatur und geht bei Annäherung an den Glasübergang in einen Steilabfall über. Die Messungen zeigen, dass die TCD-DM-haltigen Harze erst ab etwa 150 °C einen deutlichen Modulverlust erleiden. Betrachtet man die P18-21 Messung, so stellt sich dieser starke Modulverlust schon ab etwa 100 °C ein.

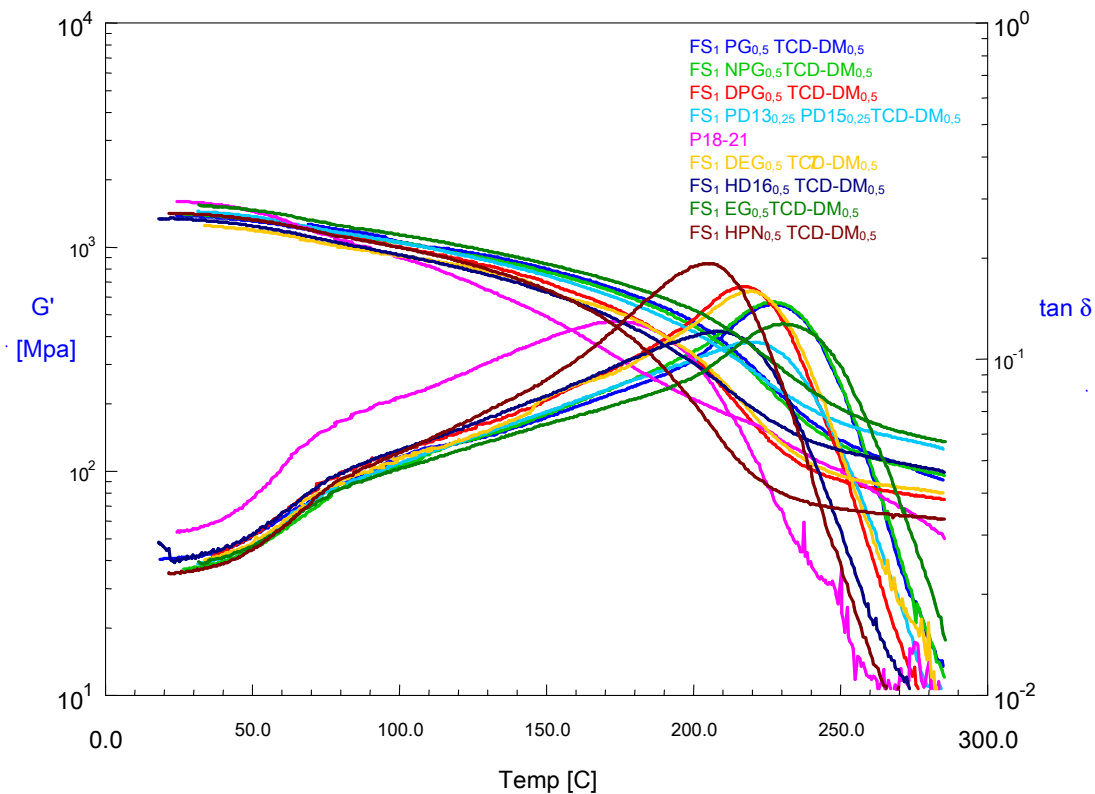


Abbildung 4.5: DMA Messung G' -Modul und $\tan \delta$ der nicht verstärkten Duromere sowie der Referenz P18-21

Bei Betrachtung der $\tan \delta$ -Werte ist ab etwa 50 °C ein erster $\tan \delta$ Anstieg zu sehen. Dieser Anstieg ist typisch für ein styrolhaltiges Duromer. Es lässt sich gut bei der Betrachtung von Polystyrol (PS) erklären. Der Glasübergang ist der wichtigste Übergang einer amorphen Phase bzw. eines amorphen Polymers; er wird gelegentlich auch als α -Übergang bezeichnet. Unterhalb des Glasübergangs finden sich in der Regel noch sog. Sekundärübergänge. Beim Polystyrol (Abbildung 4.6) sind die sog. β -, γ - und δ -Übergänge zu messen:

- Der δ -Übergang erfolgt bei ca. –220 bis –200 °C und wird dem Auftauen von Rotationen bzw. Drehschwingungen um die $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ Bindung zugeordnet.
- Der γ -Übergang erfolgt bei ca. –100 bis –120 °C und wird dem Auftauen von Rotationen bzw. Drehschwingungen um Kopf-Kopf-Verknüpfungen $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ zugeordnet.

- Der β -Übergang erfolgt bei ca. 20 bis 70 °C und wird dem Auftauen von Rotationen bzw. Drehschwingungen von Phenylgruppen ($-\text{C}_6\text{H}_5$) um die Hauptkette zugeordnet.

Es kann davon ausgegangen werden, dass der $\tan \delta$ -Anstieg im Bereich ab 50 °C in Abbildung 4.5 durch den β -Übergang verursacht wird.

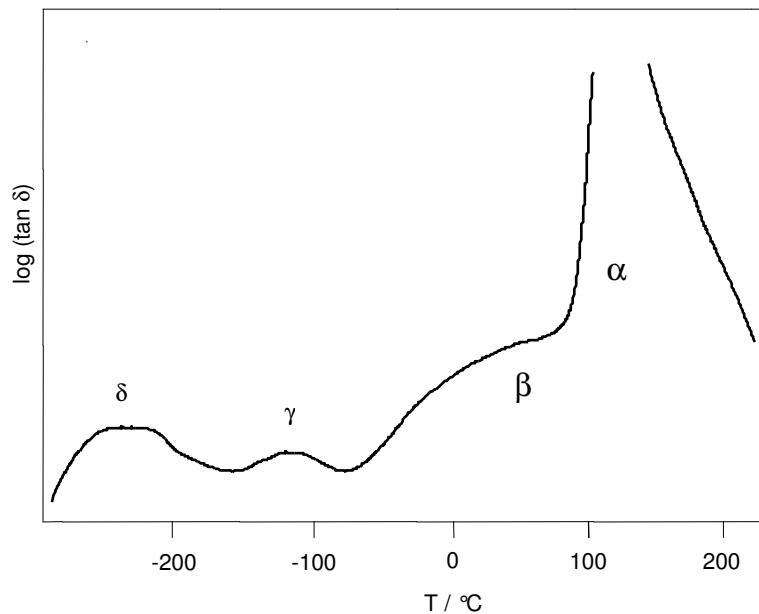


Abbildung 4.6: DMA-Kurve des Polystyrols (PS) mit Glasübergang und Sekundärübergängen²⁵

In der Tabelle 2.1 und in der Abbildung 4.4 ist klar zu sehen, dass mit Reduzierung der Vernetzungsdichte die Glasübergangstemperatur fällt. Vergleicht man die ermittelten Glasübergangstemperaturen mit denen aus Kap. 4.5, sieht man einen deutlichen Unterschied. Ein Grund für die höheren Glasübergangstemperaturen der Reinharzplatten ist die Oxidation bzw. die Vernetzung von zwei TCD-DM-Einheiten durch Luftsauerstoff (siehe Abbildung 4.7).

²⁵ Bernd Tietke, Makromolekulare Chemie VCH Wiley; ISBN 3-527-29364-7

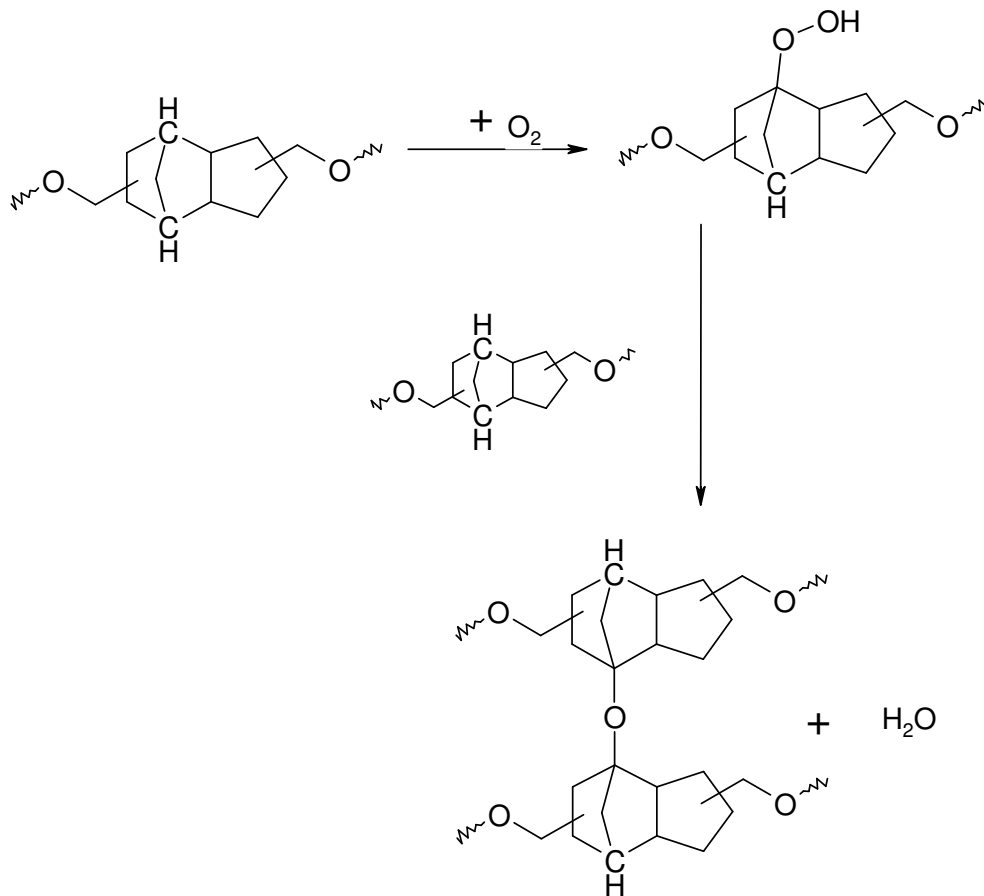


Abbildung 4.7: Hypothese zur oxidativen Verknüpfung von zwei benachbarten TCD-DM-Einheiten

Neben den oxidativen Effekten durch Luftsauerstoff wirken auch noch die entstehenden Hydroperoxide u.a. die des MEKP z.B. im DEG oxidierend und somit T_G -erhöhend. Wie von Ethern bekannt ist²⁶, kann der α -Kohlenstoff durch Sauerstoff schon bei Raumtemperatur zum Hydroperoxid oxidiert werden (siehe Abbildung 4.8). Dieser Vorgang benötigt jedoch Zeit. Dies würde die graduell höheren Glasübergangstemperaturen bei der Ofenhärtung (viel Zeit, begrenzter Sauerstoffausschluss) im Vergleich zur Härtung in der Presse (wenig Zeit (10 min) und besserer Sauerstoffausschluss durch geschlossene Kavität) erklären (siehe Kap. 4.5). Zudem können die unterschiedlichen Verarbeitungsverfahren zu den unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen geführt haben.

²⁶ Dr. D. Stoye, Dr. W. Freitag, Lackharze –Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, Carl Hanser Verlag München, 1996

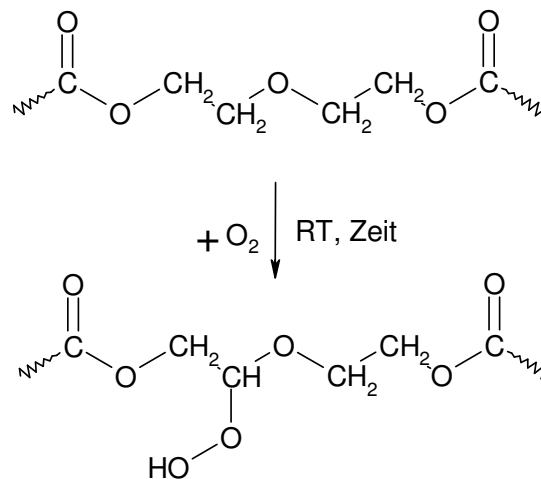


Abbildung 4.8: Bildung von Etherhydroperoxid an der DEG-Einheit

Neben der oxidativen Vernetzung von zwei TCD-DM-Einheiten kann auch das gebildete Etherhydroperoxid des DEG mit dem TCD-DM unter Wasserabspaltung vernetzen (siehe Abbildung 4.9). Die linearen, nicht Ether-haltigen Diole wie z.B. EG, HD16 nehmen an der thermooxidativen Nachhärtung nicht teil.

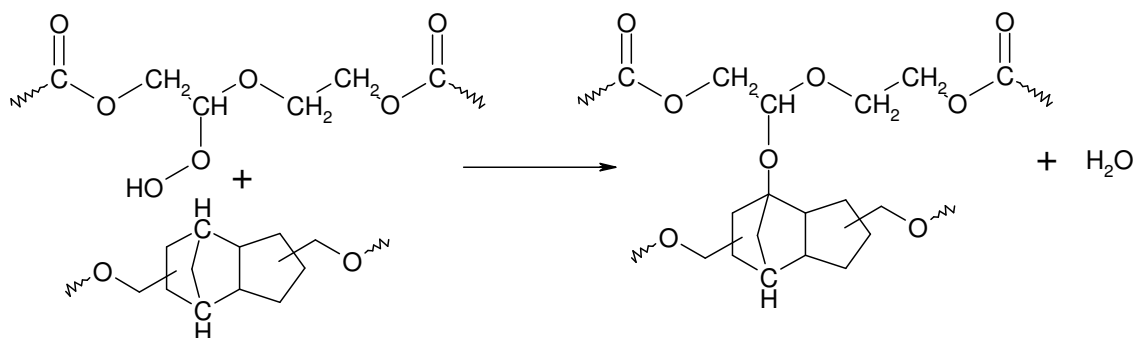


Abbildung 4.9: Vernetzung einer Hydroperoxid-DEG-Einheit mit TCD-DM-Einheit

Eine weitere, neben der Glasübergangstemperatur nicht zu vernachlässigende Größe von duromeren Werkstoffen ist die Zähigkeit. Die Zähigkeit ist ein Maß für den Widerstand gegenüber Rissausbreitung bzw. Bruch.

Als Kennwerte für die Linear-Elastische Bruchmechanik (LEBM) werden der Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} sowie die Energiefreisetzungsrate G_{IC} ermittelt. Mit dem Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} , steht eine Kenngröße zur Verfügung, die es erlaubt ein Bruchkriterium zu formulieren. Die Energiefreisetzungsrate G_{IC} gibt einen Grenzwert der maximal speicherbaren Energie im Material an, ohne dass sich eine Risserweiterung einstellt.

Für die Ermittlung der bruchmechanischen Kennwerte der UP-Harze wurden CT-Prüfkörper hergestellt und die K_{IC} - und G_{IC} -Werte ermittelt. Die Prüfkörper wurden entsprechend der ASTM-Norm E 399²⁷ gefertigt. Die ermittelten K_{IC} -Werte von 0,47 bis 0,56 MPa m^{1/2} (siehe Tabelle 8.1) und G_{IC} -Werte von 42,7 bis 53,5 N/mm liegen in einem für UP-Harz-Duromere üblichen Bereich.

²⁷ ASTM E 399-90, Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials

4.5 **Ermittlung der Glasübergangstemperaturen der glasfaserverstärkten und schwundkompensierten Duromere**

Da die Glasübergangstemperaturbestimmung an SMC- und BMC-Werkstoffen aufgrund des hohen Füllstoffanteils (siehe Tabelle 2.1) und des damit verbundenen „Schotter-Bett-Effektes“ schwierig ist, wurde eine modifizierte Rezeptur ohne Füllstoffe entwickelt (siehe Tabelle 5.1). Es wurden aus ausgewählten Harzen Prüfkörper (siehe Kap. 5.2.3) hergestellt und die Glasübergangstemperaturen dieser verstärkten aber Füllstoff-freien Probekörper gemessen.

Tabelle 4.4: Glasübergangstemperaturen des Verbundwerkstoffes

Zusammensetzung	T _G -3PB [°C] 10 Hz
FS ₁ EG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	210
FS ₁ PD13 _{0,25} PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	199
FS ₁ PD15 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	195
FS ₁ DEG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	207
FS ₁ DPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	223
FS ₁ HD16 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	192
FS ₁ HPN _{0,5} TCD-DM _{0,5}	175

Auffällig ist, dass die Glasübergangstemperaturen im Vergleich zu Tabelle 4.3 deutlich geringer sind (siehe Abbildung 4.10). Gründe für die geringeren Glasübergangstemperaturen könnten in der Art der Probekörper und der Messmethode begründet sein. Ein weiterer Punkt sind die auffällig hohen Glasübergangstemperaturen der DEG- und DPG-haltigen Harze. Ursache für diese hohen Glasübergangstemperaturen können die Etherstrukturen sein, die trotz der relativ kurzen Presszeiten, Etherhydroperoxide bilden (siehe Abbildung 4.8) und somit weiter vernetzen können (Abbildung 4.9).

Durch den hohen Glasfaseranteil von 80 – 85 Gew.-% stellen sich im Probekörper harzreiche und harzarme Zonen ein. Da bei der DMA-Messung nur ein relativ kleiner

und nicht immer repräsentativer Volumenanteil des Probenkörpers verformt wird, kann es zu uneinheitlichen T_G -Werten kommen.

Als thermoplastischer Schwundkompensator wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt. PMMA hat eine Glasübergangstemperatur von ca. 106 °C und hat wie in Kap. 3.3.4 erwähnten Ceillingtemperatur von 220 °C. Neben dieser geringen Ceillingtemperatur, liegt ein weiteres Problem in der Verwendung von PMMA als Schwundkompensator, da es nicht speziell auf das Harz abgestimmt ist. Hier können intrinsische Inhomogenitäten der Pressplatten und Messkörper hervorgerufen werden. Ursache ist eine unerwünschte makroskopische Phasenseparation von thermoplastischem Schwundkompensator und UP-Harz bereits vor der Härtung. Es ist auch denkbar, dass keine Phasenseparation stattfindet und somit der Schwundkompensator homogen in das Netzwerk eingebaut wird.

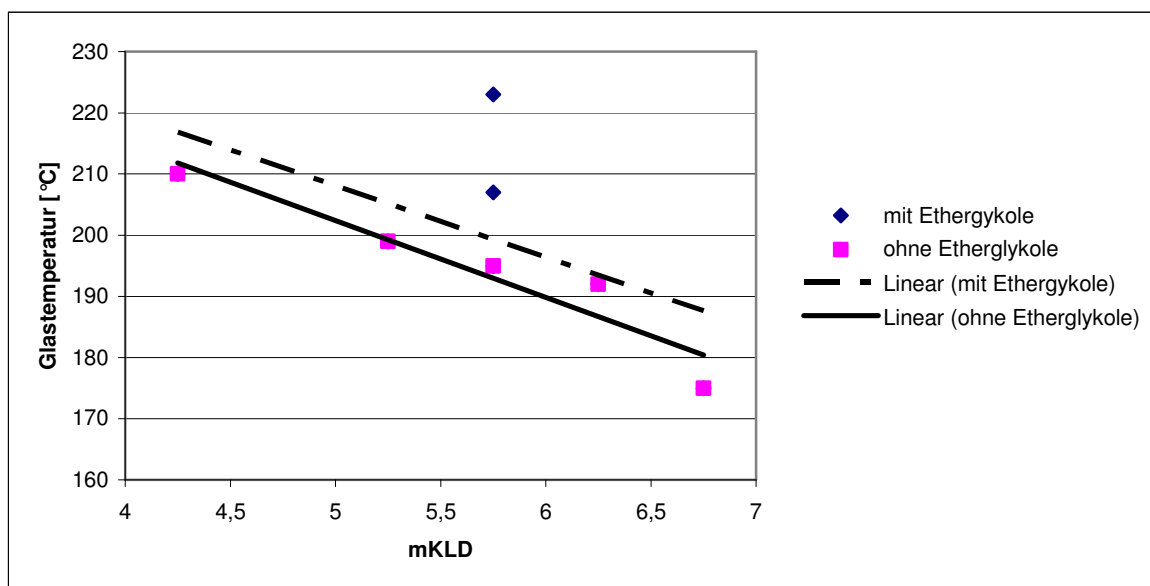


Abbildung 4.10: Verhalten der Glasübergangstemperaturen der glasfaserverstärkten und schwundkompensierten Duromere

Bei Betrachtung von Abbildung 4.10 sieht man deutlich, dass die Harze mit Etherglykol (mKLD = 5,75) deutlich oberhalb der Trendline liegen. Eine Ursache könnte die Fähigkeit der Etherglykole sein, Etherhydroperoxide zu bilden (siehe Abbildung 4.8) und somit leicht weitere Vernetzungspunkte mit einer TCD-DM-Einheit bilden können (siehe Abbildung 4.9).

4.6 Thermogravimetrische Analyse

Die hergestellten Probekörper (siehe Kap. 5.2.2) wurden mit dem Thermoanalysengerät STA 409 C/CD (siehe Kap. 6.5) charakterisiert. Die Messungen wurden unter Luft sowie unter Stickstoff (N₂) durchgeführt.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Thermoanalyse

	mKLD	LUFT		N ₂	
		Temp. [°C] der Abbau- Maxima	Gesamt Massen Änderung [%]	Temp. [°C] der Abbau- Maxima	Gesamt Massen Änderung [%]
FS ₁ EG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	4,25	440,6	99,05	442,3	92,76
FS ₁ PG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	4,25	427,5	99,17	430	95,84
FS ₁ NPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	4,75	450,3	92,74	451,7	92,7
FS ₁ PD13 _{0,25} PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	5,25	435,4	99,26	438,7	95,37
FS ₁ PD15 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	5,75	438,6	99,11	441,7	96,49
FS ₁ DEG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	5,75	442,5	99,20	442,8	94,96
FS ₁ DPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	5,75	427,7	98,72	431,4	96,31
FS ₁ HD16 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	6,25	437,7	98,88	449,9	96,65
FS ₁ HPN _{0,5} TCD-DM _{0,5}	6,75	446,7	99,13	450,8	95,84
P18-21	2	407,9	87,4	408,1	93,95

Bei weiterer Betrachtung der DTG-Werte sieht man, dass die Ergebnisse in 3 Gruppen eingeteilt werden können.

1. β -H freie Diole (HPN, NPG) liefern die höchsten Werte.
2. β -H haltige Diole (EG, PD13, PD15, DEG, HD16) liegen im Mittelfeld.
3. β -H haltige Diole mit sekundären OH-Gruppen (PG, DPG), zeigen die geringsten Werte.

Die DTG-Messungen erlauben es, eine Rangfolge für die Temperaturstabilität abzuleiten, die man mit einem Diol ins Netzwerk „einbringt“:



HD16 kann nicht eingeordnet werden, da sich die Werte unter Luft und unter N₂ zu deutlich unterscheiden.

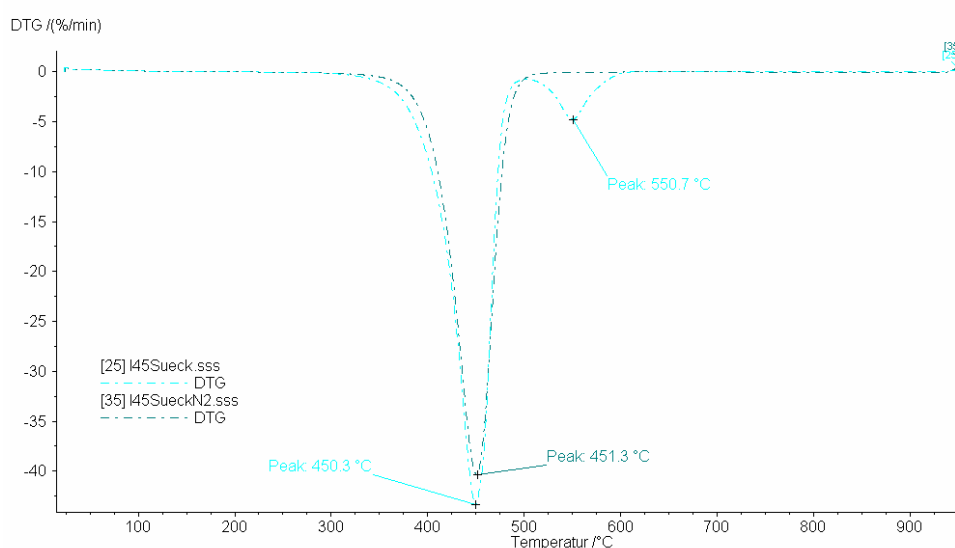


Abbildung 4.11: Beispiel DTG von FS₁TCD-DM_{0,5}NPG_{0,5}

Für die Spaltung von Polyestern kommen verschiedene Reaktionen in Frage. Die wichtigsten zu diskutierenden Reaktionen sind die β -Spaltung (Esterpyrolyse genannt), die Acyl-Sauerstoff-Spaltung und die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung. Dies zeigten schon die Pyrolyseversuche von ^{28, 29}. Die Ergebnisse von ³⁰ deuten darauf hin, dass unterhalb von 310 °C vorwiegend eine β -Spaltung auftritt. Ein weiterer Abbaumechanismus ist die Depolymerisation der oligomeren Styrol-Einheiten im Duromernetzwerk, die wahrscheinlich im Bereich der Cellingtemperatur des Polystyrols einsetzen wird. Aufgrund der thermogravimetrischen Messung lässt sich also nur eine allgemeine Aussage zur Stabilität treffen.

²⁸ P. Sivasamy, M. Palaniandavar, C. T. Vijayakumar, Angew. Makromol. Chem. **197** (1992) 1

²⁹ R. E. Adams, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **20** (1982) 119

³⁰ C. T. Vijayakumar, K. Lederer, Makromol. Chem. **189** (1988) 2559

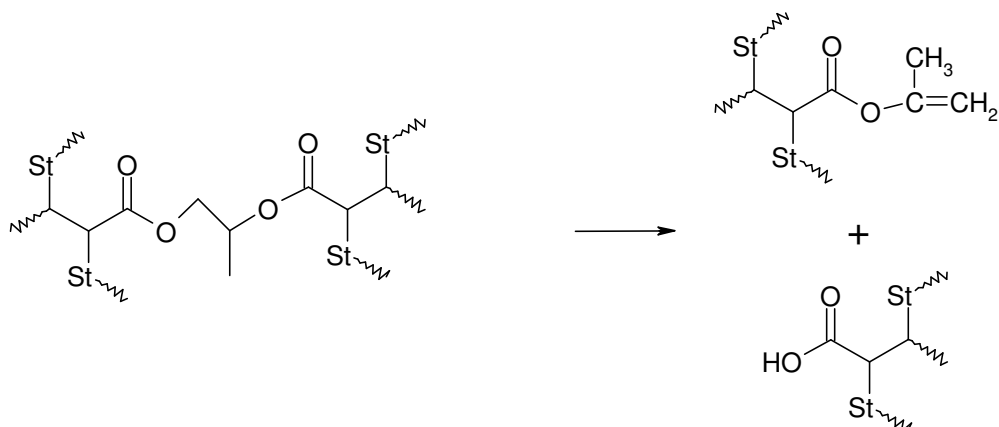


Abbildung 4.12: β -Spaltung eines 1,2-Proylen glykolfumarsäureesterereinheit

Bei der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung (siehe Abbildung 4.13) werden die entstehenden Radikale u. a. durch Abstraktion von Wasserstoff aus dem Harzgerüst gesättigt. Gleiches gilt für die Acyl-Sauerstoff-Spaltung (siehe Abbildung 4.14).³¹

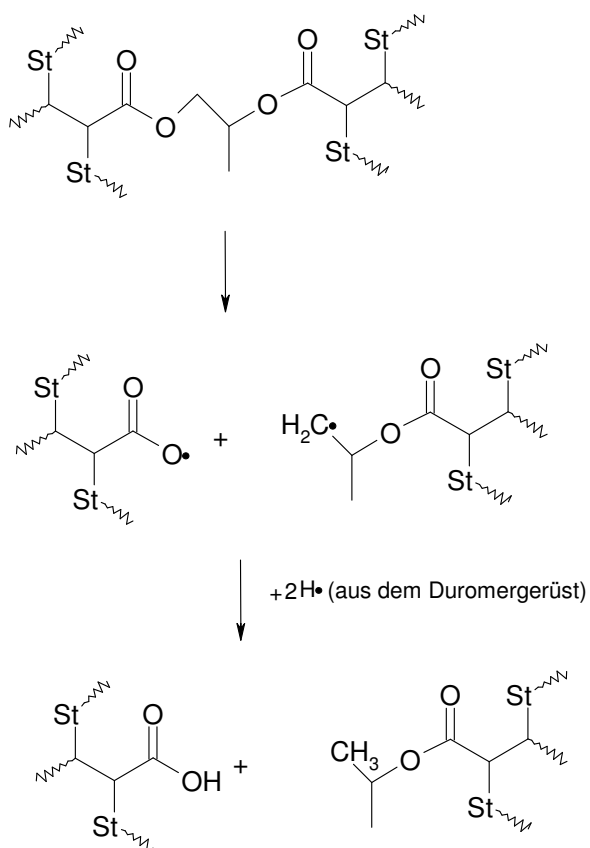


Abbildung 4.13: Spaltung einer Alkyl-Sauerstoff-Einheit der Esterbindung

³¹ I. Lüderwald, Pure Appl. Chem. **54** (1982) 255

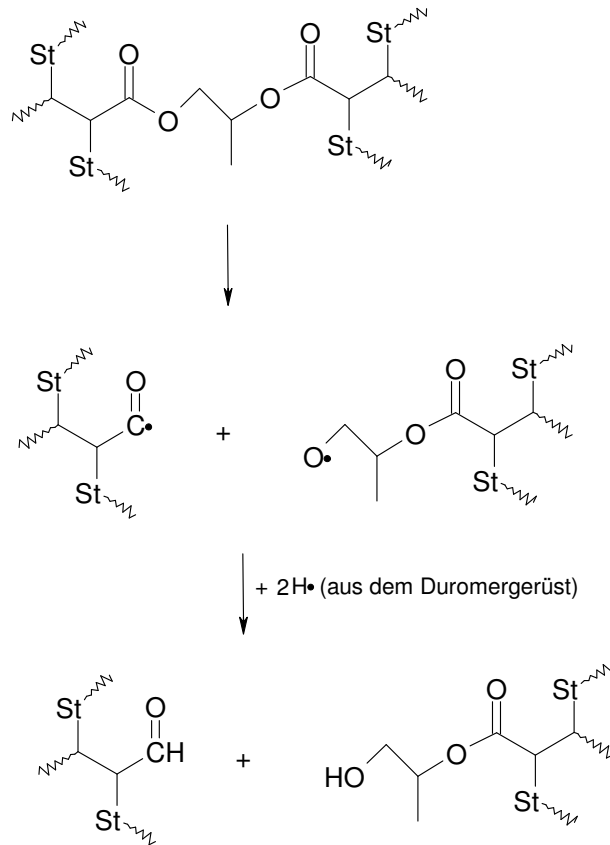


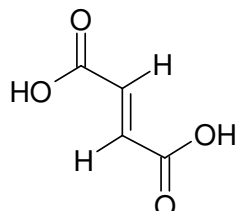
Abbildung 4.14: Spaltung einer Acyl-Sauerstoff-Einheit der Esterbindung

Weiterhin zeigt sich, dass die DTG-Messungen nicht mit den DMA-Messungen korrelieren. D. h. das Harz mit der höchsten T_G (siehe Tabelle 4.3) liefert nicht den höchsten DTG-Wert (siehe Tabelle 4.5).

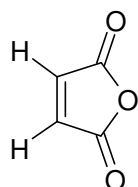
5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

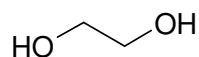
Fumarsäure (FS), CAS: 110-17-8, Schmelzpunkt: 287 °C, Siedepunkt: 290 °C, Sublimiert



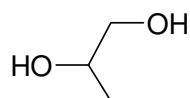
Maleinsäureanhydrid (MSA), CAS: 108-31-6, Schmelzpunkt: 53 °C, Siedepunkt: 202 °C



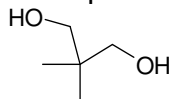
Ethandiol (EG), CAS: 107-21-1, Schmelzpunkt: -16 °C, Siedepunkt: 197 °C



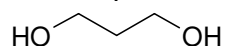
1,2-Propandiol (PG), CAS: 57-55-6, Schmelzpunkt: -68 °C, Siedepunkt: 188 °C



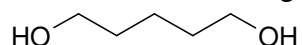
2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (NPG), CAS: 126-30-7, Schmelzpunkt: 128 °C, Siedepunkt: 208 °C



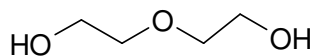
1,3-Propandiol (PD13), CAS: 504-63-2, Schmelzpunkt: -26 °C, Siedepunkt: 213 °C



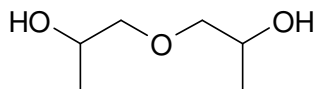
1,5-Pentandiol (PD15), CAS: 111-29-5, Schmelzpunkt: -15,6 °C, Siedepunkt: 242 °C
Molmasse: 104,15 g/mol



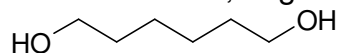
Diethylenglykol (DEG), CAS-Nummer: 111-46-6, Schmelzpunkt: -6 °C, Siedepunkt: 244 °C, Molmasse: 106,12 g/mol



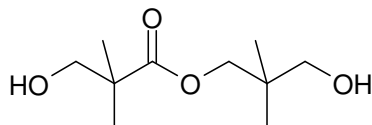
Dipropylenglykol (DPG), Isomerengemisch CAS: 25265-71-8, Schmelzpunkt: -40 °C, Siedepunkt: 231 °C
Molmasse: 134,18 g/mol



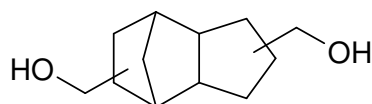
1,6-Hexandiol (HD16), CAS: 629-11-8, Schmelzpunkt: 45 °C, Siedepunkt: 250 °C, Molmasse: 118,18 g/mol



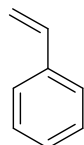
3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl-3-hydroxy-2,2-dimethylpropionat (HPN), CAS: 1115-20-4, Schmelzpunkt 46 bis 50 °C, Siedepunkt: 292 °C, Molmasse: 204,26 g/mol



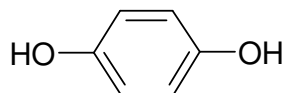
Octahydro-4,7-methano-1H-inden-1(2),5(6)-dimethanol (TCD-DM), CAS: 26160-83-8



Styrol, CAS: 100-42-5, Schmelzpunkt: -30,6 °C, Siedepunkt: 145 °C, Molmasse: 104,15 g/mol



Hydrochionon (HQ), CAS: 123-31-9, Schmelzpunkt: 170 °C, Siedepunkt: 286 °C, Molmasse: 110,11 g/mol



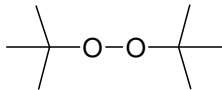
Peroxid Pergan ME-50 L (30-40% MEKP gelöst in Dimethylphthalat)

Methylethylketonperoxid (MEKP), CAS: 1338-23-4,

Pergaquick C12 (5-10% Kobaltsalz gelöst in Phthalsäurediisobutylester)

Kobaltsalz, CAS: 68409-81-4

Di-tert.-butylperoxid (DTBP), CAS: 110-05-4, Molmasse: 146,23 g/mol,
Schmelzpunkt: -40 °C, Zersetzungstemperatur ab 80 °C



5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift

5.2.1 Kondensationsvorschrift

Die Apparatur besteht aus einem 2-Liter-Vierhalskolben, einer Füllkörperkolonne und einer Destillationsbrücke samt 1-Halskolben, um das Kondensat aufzufangen. Zur Temperierung steht ein Heizpilz mit Steuergerät zur Verfügung. Für die Durchmischung sorgt ein Stahl-Rührer.



Abbildung 5.1: Standard-Labor-Kondensationsapparatur

Die Ansätze sollen auf den 2-Liter-Kolben ausgelegt werden, d.h., die Gesamtmenge des Ansatzes (ungesättigter Polyester und Styrol) beträgt etwa 2 kg. Bei der Berechnung des Ansatzes ist die erwünschte stöchiometrische Verteilung bzw. der Aufbau des Polyesters zu berücksichtigen.

Standard-Kondensation

In einen 2-Liter-Vierhalskolben werden die Komponenten Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure oder Fumarsäure und die entsprechenden Diole auf einer Waage eingewogen. Die Zugabe von 100 ppm Hydrochinon (Inhibitor) – auf die Gesamtharzmenge bezogen – erfolgt durch Einwiegen auf der Feinwaage. Wird auf das

Verfahren der „Kaltstyrolisierung“ zurückgegriffen, kann die gesamte Menge an Hydrochinon (150 ppm) gleich zu Anfang zugegeben werden. Die Kondensation muss unter Luftausschluss erfolgen, um die Bildung von Hydroperoxiden durch Luftsauerstoff zu verhindern. Diese führen zur Verfärbung der Schmelze und im schlimmsten Fall zum Gelieren. Daher wird die Reaktion unter 99,999 %-igen Stickstoff als Inertgas betrieben. Es wurde ein Volumenstrom von etwa 72 L/h gewählt.

Die eingewogenen Komponenten werden mit dem Heizpilz auf 130 bis 150 °C aufgeheizt. Als Zeichen der thermischen Veresterung scheidet sich Wasser ab. Um die Kondensation, die eine Gleichgewichtsreaktion ist, möglichst weit auf die Seite der Veresterung zu treiben, sollte im weiteren Verlauf die Kopf-Temperatur zwischen 80 und 95 °C gehalten werden, um ein zügiges Abdestillieren des Reaktionswassers zu ermöglichen. Die Kopf-Temperatur sollte die 95 °C jedoch nicht überschreiten, da ansonsten die Gefahr besteht, dass ein Teil der eingesetzten Diole zusammen mit dem Reaktionswasser bzw. Wasserdampf aus dem System entfernt werden.

Ab einer Temperatur von etwa 160 °C zeigt die Veresterung eine starke Wasserentwicklung. Bei optimaler Fahrweise, d.h. einer zügigen Nachregelung der Innentemperatur kann die Kondensation innerhalb weniger Stunden auf 180 °C geregelt werden. Da die Wasserentwicklung am Anfang sehr stark ist, muss zu Beginn die Temperaturerhöhung langsam - also um wenige Grad - erfolgen. Im weiteren Verlauf der Kondensation lässt die Wasserentwicklung stark nach, so dass die Temperaturerhöhung in größeren Intervallen erfolgen kann.

Das Reaktionswasser kann je nach Polarität des gebildeten Polyesters zügig oder eher schleppend abdestilliert werden. Es gelten folgende Faustformel:

- „Je hydrophober die eingesetzten Diole sind, desto rascher verläuft die Kondensation des Polyesters.“
- Eine zweite Faustregel nimmt Bezug auf die Art der vorliegenden OH-Gruppen. Man kann sagen: „Je höher der Anteil an sekundären OH-Gruppen ist, desto langsamer erfolgt die Kondensation.“

- Bei der Kondensation sollte eine Schmelze-Temperatur von 200 °C (allerdings sind kurzfristige Temperaturspitzen von etwa 205 °C tolerierbar) nicht überschritten werden, da diese hohen Temperaturen die Bildung thermischer Radikale begünstigen.

Da eine solche Kondensation mehrere Arbeitstage in Anspruch nehmen kann, und eine kontinuierliche Fahrweise im Labor über Nacht nicht erfolgen darf, muss die Kondensation über Nacht abgebrochen werden. Dazu wird der Ansatz abgekühlt und ab einer Temperatur < 80 °C werden Rührer und Inertgas abgestellt.

Vor dem Wiederaufheizen sind einige Punkte unbedingt zu beachten:

1. Stickstoffstrom auf 72 L/h einstellen
2. Bei sehr hohen Viskositäten des ungesättigten Polyesters müssen vorher mit einem Heißluftfön der Kolben und der Polyester erwärmt werden, um ein Zerbersten des Kolbens zu vermeiden. Ziel ist es dabei, zwischen Kolbenwand und dem harten Polyesterblock eine dünne, flüssige Schicht zu erzeugen, die flächendeckend ist. Erst wenn der Rührer sich etwas bewegen lässt, kann man mit dem Heizpilz heizen.
3. So lange sich noch ein fester Polyesterblock am Rührer befindet, besteht die Gefahr, dass dieser Block sich verschiebt und am Temperaturfühler verhakt. Dies kann die Rührbewegung blockieren und im ungünstigsten Fall den Kolben zerbrechen. In dieser Phase muss der Ansatz kontinuierlich beobachtet werden. Ggf. ist der Rührer vorsichtig von Hand zu drehen.

Wenn der ungesättigte Polyester sich vollständig im Schmelzezustand befindet und wieder rührfähig ist, kann der Rührer eingeschaltet werden. Die Temperatur kann dann zügig auf die gewünschte Kondensationstemperatur hoch geregelt werden.

Um den Reaktionsfortschritt beurteilen zu können, ist es notwendig, die Säurezahl sowie die Schmelzviskosität zu bestimmen. Die Kennwerte sind eventuell durch Nachdosieren an Diol bzw. Säure zu korrigieren. Nach Abklingen der Wasserentwicklung kann die Kondensationsapparatur auf den „kurzen Abgang“ umgebaut werden, d.h. die Füllkörperkolonne wird entfernt und die Destillationsbrücke wird direkt auf den Kolben gesetzt. Dies sollte vorzugsweise vor dem Wiederaufheizen erfolgen.

Die Kondensation sollte dann beendet werden, wenn eine Säurezahl von 20 bis 35 mg KOH/g und eine Schmelzviskosität von etwa $\geq 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (2500 s^{-1} und Kegel C des Kegel-Platte-Viskosimeters) erreicht sind. Wegen der hohen Kettensteifigkeit ergeben sich für Polyester mit TCD-DM diese hohen Schmelzviskositäten - Standardprodukte (wie P18-21) weisen Schmelzviskositäten von etwa 600 bis $800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10000 s^{-1} auf. Die endgültige Festlegung von Säurezahl und Schmelzviskosität kann erst im Rahmen einer detaillierten Produktentwicklung, bei der beide Größen mit den resultierenden anwendungstechnischen Eigenschaften des Harzes abgestimmt werden.

Ein weiterer Anhaltspunkt für die Beendigung der Polykondensation ist die Bildung von weißen und kristallinen Niederschlägen, die sich sichtbar am Kolben und in der Brücke niederschlagen. Diese Kristalle und Niederschläge beinhalten cyclische und lineare Oligomere sowie FS und NPG, die leichter flüchtig sind als der ungesättigte Polyester.

Nach Erreichen der Abbruchkriterien bzgl. Säurezahl und Schmelzviskosität wird der Ansatz auf $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Sollte der ungesättigte Polyester heiß styrolisiert werden, muss vor dem Probenziehen zur Bestimmung der Säurezahl und Schmelzviskosität die Zugabe von weiteren 50 ppm Hydrochinon erfolgen.

Heißstyrolisieren

Das Styrolisieren (Lösen des ungesättigten Polyesters in Styrol) erfolgt ab einer Temperatur von etwa $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Zugabe des Styrols muss in kleinen Schritten (etwa 50 mL Portionen) bei hohen Rührerdrehzahlen erfolgen. Dies ist erforderlich, um eine Phasenseparation zwischen der hochviskosen UP-Harzschmelze und dem „wasserdünnen“ Styrol zu verhindern. Nach Zugabe der Gesamtmenge an Styrol kann das Harz in Glasgefäße abgefüllt werden, sobald es hinreichend abgekühlt und vollständig gelöst ist.

Kaltstyrolisieren

Treten bei der Herstellung des Harzes Anzeichen einer starken Kristallisationsneigung auf, oder ist man sich bei Polyestern mit neuer

Zusammensetzung bez. ihres Verhaltens in Styrol nicht sicher, ist es sinnvoll, auf den Schritt des heißstyrolisierens zu verzichten und das Harz unstyrolisiert auszugießen. Dieses erfolgt in drei bis vier 1-Liter-Weithalsflaschen. Es ist jedoch unbedingt erforderlich, dass diese Flaschen zuvor auf ca. 80 °C temperiert werden, damit es aufgrund der hohen Temperaturunterschiede zwischen Flasche und Polyesterschmelze nicht zum „Platzen“ der Flasche kommt. Das Lösen des ungesättigten Polyesters kann im kalten Zustand auf Mischmaschinen (z.B. Rollbock oder Schüttelmaschine) mit Styrol oder einem anderen Reaktivverdünner erfolgen. Dieser Vorgang, der als Kaltstyrolisierung bezeichnet wird, ist mitunter sehr zeitaufwendig und benötigt mehrere Tage oder sogar Wochen.

5.2.2 Herstellung der Reinharzprobekörper

Die Härtung des Polyesterharzes, das meist in 40 Gew.-% Styrol gelöst ist, erfolgt unter Zugabe von 0,5 Gew.-% Kobaltbeschleuniger (Pergaquick C12) und 1,5 Gew.-% Peroxid (Pergan ME50L).

Hierzu sind ca. 100 g des gelösten Polyesters in eine 500 ml Blechdose gegeben worden. Anschließend wurde der Kolbaltbeschleuniger hinzugegeben und mittels Holzspatel homogenisiert. Nach der Homogenisierung wurde der Mischung das Peroxid beigefügt und erneut mit dem Holzspatel homogenisiert.

Diese reaktive Mischung wurde direkt in eine Metallform gegeben und bei 80 °C eine Stunde im Trockenschrank (Fa. Heraeus Instruments GmbH, KT 5050 TK) gehärtet. Anschließend wurde das ca. 4 mm dicke und klebfreie Duomer entformt; mittels wassergekühlter Diamantsäge und CNC-Maschine wurden die Probekörpergeometrien ausgesägt bzw. gefräst.

Für die DMA-Messung mittels zweiarmiger Biegung sind die Probekörper nur 1h bei 80 °C gehärtet worden. Dadurch lassen sich auch die Kurvenverläufe (siehe Abbildung 8.1) erklären (E' -Modul, $\tan \delta$). Diese Vorgehensweise ist jedoch für diesen Messaufbau notwendig, weil Vorversuche gezeigt haben, dass die bei 200 °C nachgehärteten Probekörper zu spröde sind und während der DMA-Messung mittels 3PB und zB brechen.

Bei der Messung mittels Torsions-DMA konnten die bei 200 °C / 1h nachgehärteten Probekörper verwendet werden.

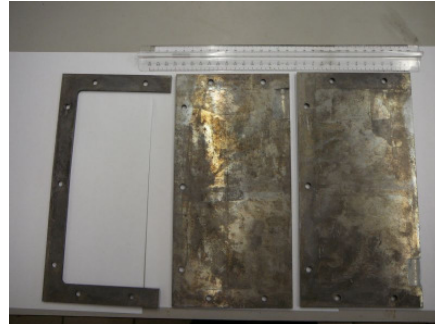


Abbildung 5.2: Metallform für die Reinharzplatten

5.2.3 Herstellung von GFK-verstärkten Probekörper

Die GFK-verstärkten Probekörper enthalten sieben Lagen Glasfasergelege der Fa. Saertex, Saerbeck (831 g/m², biaxial (0°/90°) Artikelnummer: S14EB490-00831-01300-474000). Das Harz wurde mit den üblichen Additiven Byk 515 und 555 additiviert, und zwar in Mengen von etwa 0,35%. Die Schwundkompensation erfolgte mit einer styrolischen PMMA-Lösung (70% Styrol). Dabei wurde ein Thermoplastanteil von 3% reinen PMMA im Duromer eingestellt. Als Initiator dient Di-tert.-butylperoxid (DTBPO). Bei den Probekörpern wurde ein Anteil von 1,2% bezogen auf die Gesamtmasse aus UP-Harz und Styrol verwendet. Zudem wurde ein Styrolgehalt von 2,2 Monomereinheiten je reaktiver Doppelbindung eingestellt.

Die flüssigen Bestandteile des Laminates werden auf einer Analysenwaage in einer 500 mL Blechdose in der unten aufgelisteten Reihenfolge (Tabelle 5.1) eingewogen. Anschließend wird die Mischung mit einem Holzspatel homogenisiert. Die beiden Additive von der Fa. Byk (Byk 515 und Byk 555) sind Netz- bzw. Dispergieradditive, die der Faserbenetzung und dem Entlüften dienen.

Tabelle 5.1: Basisrezeptur der GFK-verstärkten Prüfkörper

PMMA (eingesetzter Schwundkompensator; liegt in 30%iger Styrollösung vor)	3% Thermoplast, bezogen auf die organische Phase (Schwundkompensator + UP- Harz + Styrol)	Ca. 4,125 g
Byk 515:	Netzadditiv	Ca. 0,4 g
Byk 555:	Dispergieradditiv	Ca. 0,55 g
DTBPO (Initiator)	1,2%, bezogen auf die Gesamtmasse UP-Harz + Styrol	Ca. 1,6 g
Harz + Styrol	Gesamtmasse UP-Harz + 2,2 Monomereinheiten Styrol pro UP-Doppelbindung	Ca. 133,325 g
Gesamtmasse Lamineinwaage		140 g

Das Pressen erfolgt in einer Plattenpresse Polystat 400 S der Fa. Schwabenthan bei 200 °C in 10 min. Beim Pressvorgang wurde ein Hydraulikdruck von etwa 50 bar eingestellt. Dieser Druck entspricht, bei Verwendung von Platten der Größe 150 x 200 mm, einem effektiven Pressdruck von etwa 40 bar. Die Presstemperatur von 200 °C wurde gewählt, um die Harze gezielt nahe ihrer T_G -Werte zu härten und so die maximale Vernetzungsdichte zu erreichen, was in der Praxis der SMC- und BMC-Verarbeitung nicht immer der Fall ist.

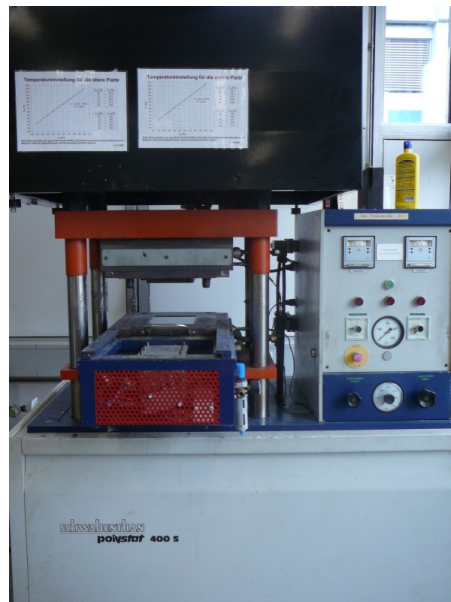


Abbildung 5.3: Presse

5.3 Synthese der Polymere

5.3.1 Herstellung von Harz FS₁EG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

Tabelle 5.2: Ansatz FS₁EG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	719,63	719,65
EG	194,34	194,38
TCD-DM	608,34	608,46
Hydrochinon	0,30	0,32

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Viskosität:

$\eta = 630 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (1250 s^{-1} , 150 °C)

Säurezahl:

28,90 mg KOH/g

Massenmittlere Molmasse M_w :

3040 g/mol

Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt:

klar

Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt:

klar

5.3.2 Herstellung von Harz FS₁PG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

Tabelle 5.3: Ansatz FS₁PG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	638,39	412,06
PG	209,28	611,69
TCD-DM	539,66	348,26
Hydrochinon	0,29	0,28

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Viskosität:

$\eta = 920 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (2500 s^{-1} , 150 °C)

Säurezahl:

31,5 mg KOH/g

Massenmittlere Molmasse M_w :

2470 g/mol

Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt:

Trübung

Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt:

Trübung

5.3.3 Herstellung von Harz FS₁NPG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

Tabelle 5.4: Ansatz FS₁NPG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	756,20	756,52
NPG	339,27	339,26
TCD-DM	639,25	640,22
Hydrochinon	0,25	0,24

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Viskosität:

$\eta = 860 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (2500s^{-1} , 150 °C)

Säurezahl:

33,1 mg KOH/g

Massenmittlere Molmasse M_w :

3340 g/mol

Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt:

Trübung

Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt

Trübung

5.3.4 Herstellung von Harz FS₁PD13_{0,25}PD15_{0,25}TCD-DM_{0,5}

Tabelle 5.5: Ansatz FS₁PD13_{0,25}PD15_{0,25}TCD-DM_{0,5}

	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	679,01	679,03
PD13	112,41	112,44
PD15	153,77	153,81
TCD-DM	574,00	574,06
Hydrochinon	0,30	0,31

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Viskosität:

$\eta = 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (2500 s^{-1} , 150 °C)

Säurezahl:

30,4 mg KOH/g

Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt:

Klar

Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt

leichte Trübung

Massenmittlere Molmasse M_w :

3520 g/mol

5.3.5 Herstellung von Harz FS₁PD15_{0,5}TCD-DM_{0,5}

Tabelle 5.6: Ansatz FS₁PD15_{0,5}TCD-DM_{0,5}

	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	661,6	661,85
PD15	299,65	299,64
TCD-DM	559,28	559,34
Hydrochinon	0,3	0,30

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Viskosität:

$\eta = 710 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (2500 s^{-1} , 150 °C)

Säurezahl:

22,4 mg KOH/g

Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt:

Trübung

Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt

Trübung

Massenmittlere Molmasse M_w :

5810 g/mol

5.3.6 Herstellung von Harz FS₁DEG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

Tabelle 5.7: Ansatz FS₁DEG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	661,60	661,85
DEG	299,65	299,64
TCD-DM	559,28	559,34
Hydrochinon	0,30	0,30

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Viskosität:

$\eta = 640 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (2500 s^{-1} , 150 °C)

Säurezahl:

26,3 mg KOH/g

Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt:

klar

Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt

klar

Massenmittlere Molmasse M_w :

4440 g/mol

5.3.7 Herstellung von Harz FS₁DPG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

Tabelle 5.8: Ansatz FS₁DPG_{0,5}TCD-DM_{0,5}

	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	591,96	591,97
DPG	345,63	345,62
TCD-DM	500,41	500,46
Hydrochinon	0,30	0,31

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Viskosität:

$\eta = 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (2500 s^{-1} , 150 °C)

Säurezahl:

30,40 mg KOH/g

Massenmittlere Molmasse M_w :

4930 g/mol

Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt:

Trübung

Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt

klar

5.3.8 Herstellung von Harz FS₁HD16_{0,5}TCD-DM_{0,5}

Tabelle 5.9: Ansatz FS₁HD16_{0,5}TCD-DM_{0,5}

	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	638,39	638,4
HD16	328,30	328,41
TCD-DM	539,66	539,72
Hydrochinon	0,30	0,31

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Viskosität:

$\eta = 850 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (2500 s^{-1} , 150 °C)

Säurezahl:

19,1 mg KOH/g

Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt:

Trübung

Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt

Trübung, gelartig

Massenmittlere Molmasse M_w :

5390 g/mol

5.3.9 Herstellung von Harz FS₁HPN_{0,5}TCD-DM_{0,5}

Tabelle 5.10: Ansatz FS₁HPN_{0,5}TCD-DM_{0,5}

	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	533,92	533,92
HPN	469,82	469,84
TCD-DM	451,35	451,71
Hydrochinon	0,30	0,30

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Viskosität:

$\eta = 710 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (2500s^{-1} , 150 °C)

Säurezahl:

22,4 mg KOH/g

Optische Beurteilung unstyrolisiertes Produkt:

Trübung

Optische Beurteilung styrolisiertes Produkt

Trübung, wirkt hochviskos, gelartig

Massenmittlere Molmasse M_w :

4960 g/mol

6 Charakterisierung des UP-Harzes und des Duromers

Ein wichtiger Punkt ist die Kontrolle der Veresterungsreaktion. Ziel der Polykondensation ist die Herstellung eines ungesättigten Polyesters mit einer definierten Molmasse und Molmassenverteilung, da dies für eine Reihe von Harz- und Duromereigenschaften von Bedeutung ist.

Daher wird der Fortschritt der Polykondensation analytisch verfolgt, so dass die Polykondensation mit definierten Zielwerten beendet werden kann. Die gängigsten Methoden sind die Bestimmung von Schmelzeviskosität und Säurezahl. Hierzu werden Proben gezogen und im Labor charakterisiert.

6.1 Viskosimeter

Das Kegel-Platte-Viskosimeter ist ein viel verwendetes Messgerät zur Bestimmung von Viskositäten. Es ist besonders für die Untersuchung flüssiger Rohstoffe, Schmelzen (z.B. Polyesterschmelzen) oder von Lösungen (z.B. styrolische UP-Harze) geeignet.



Abbildung 6.1: ICI-Cone-Plate Viskosimeter

Um eine möglichst niedrige bzw. hinreichend kleine Schichtdicke zu erhalten, wird der Winkel zwischen Kegel und Platte möglichst gering gehalten. In der Regel wird ein Winkel zwischen $0,5^\circ$ und 3° verwendet. Die Schergeschwindigkeiten können in

einem Bereich zwischen 10^{-3} und 10^4 s^{-1} eingestellt werden.³² Der Vorteil dieser Meßmethode liegt zum einem darin, dass nur eine geringe Menge Probe benötigt wird, die mit kleinen Kegeln über einen großen Drehzahl- und damit Viskositätsbereich gemessen werden kann. Zum anderen liefert die Messung ein schnelles Ergebnis. Anzumerken sei, dass mit großen Kegeln auch sehr präzise Messungen erfolgen können. Die mit dem ICI-Cone-Plate Viskosimeter durchgeführten Messungen wurden mit dem Standardkegel C (Durchmesser 19,5 mm, Kegelwinkel $0,5^\circ$) bei 150°C durchgeführt.

Da nur die Platte und nicht der Kegel temperiert werden kann, können die Messungen nicht so präzise durchgeführt werden. Es liegt ein Temperaturgradient zwischen Platte und Kegel vor. Da die Viskosität stark von der Temperatur abhängig ist, kann dies zu Verfälschungen der Viskosität führen. Dies sind vor allem störende Randeffekte, eine Strömungsinstabilität sowie Lösungsmittelverluste am Rand. Neben diesen Effekten, kann auch eine zu große Probenmenge zu einem fehlerhaften Ergebnis führen. Trotz dieser Schwachstellen, gibt die Messung einen hinreichend genauen Wert aus, so dass in Zusammenhang mit der Säurezahl der Kondensationsverlauf hinreichend gut beurteilt werden kann.

³² R. Lorenz: Vorlesungsunterlagen: „Kunststofftechnologie“, Steinfurt (2001)

6.2 Säurezahl

Säurezahl (SZ) bzw. OH-Zahl (OHZ) werden mittels Titration bestimmt, wobei das Verfahren für die SZ relativ einfach und schnell ist (siehe DIN EN ISO 2114), das für die OHZ jedoch sehr viel zeit- und arbeitsaufwändiger (siehe DIN EN ISO 2554). Die Vorgehensweise ist in verschiedenen Normen niedergelegt.

SZ bzw. OHZ geben die Stoffmengen der COOH- bzw. OH-Gruppen pro Gramm ungesättigtem Polyester an. Beide Größen haben die Dimension mg KOH/g und können leicht in die Stoffmenge umgerechnet werden (56,11 mg KOH entspricht 1mmol).

SZ bzw. OHZ können sowohl am reinen ungesättigten Polyester (dem styrolfreien Produkt) als auch am styrolhaltigen Harz gemessen werden. Da Styrol weder Säure- noch Alkoholendgruppen enthält, kann man beide Werte ineinander umrechnen. Bei der Verwendung von Herstellerangaben ist darauf zu achten, worauf sich der Wert bezieht.

Liegen SZ und OHZ des reinen ungesättigten Polyesters vor, so lässt sich die zahlenmittlere Molmasse $\langle M_n \rangle$ ausrechnen, wenn man von einem Polyester mit der Funktionalität f ausgeht, wobei f die mittlere Zahl der funktionellen Endgruppen (Summe aus COOH- und OH-Gruppen) pro Polyestermolekül angibt:

$$\langle M_n \rangle = \frac{f \cdot 56110 \text{ mg KOH/g}}{\text{SZ} + \text{OHZ}}$$

Formel 4: Formel zur Berechnung des Zahlenmittels

6.3 GPC

Die Gelpermeationschromatographie (Größenausschlusschromatographie) wird zur Ermittlung der Molmassenverteilung und der Molmassenmittelwerte M_n (Zahlenmittel) und M_w (Gewichtsmittel) genutzt (siehe DIN 55672-1). Die GPC bezeichnet die chromatographische Trennung eines Stoffgemisches nach der Teilchengröße aufgrund des Diffusionsverhaltens.

Die Aufnahme der Gelchromatogramme erfolgte auf der GPCmaxTM (Pumpe, Degaser und Autosampler) Anlage der Fa. Viscotek.

Im weiteren bestand die GPC-Anlage aus folgenden Komponenten:

Säulenthmostaten: Fa. Viscotek; Temperatur: 35 °C

RI-Detektor: Model 3580, Fa. Viscotek

RALS-Detektor: Lichtstredetektor DDA 270-02, Fa. Viscotek mit Lichtstredetektor (90° Detektion), Temperaturstabilisierung

Auswertung: Software OmniSEC 4.2, Fa. Viscotek

Trennsäulen: Säulensatz bestehend aus 2 ViscoGEL HR High Resolution Trennsäule GMHHR-N Mixed Bed für organische Applikationen, gefüllt mit sphärischen Divinylbenzol-Polystyrol-Gelen, Abmessungen: 7,8 x 300 mm

Mobile Phase: THF mit einem Fluss von 1ml/min

Die Kalibrierung der Anlage erfolgte mit einem engverteilten Polystyrol-Standard der Fa. Varian.

6.4 Spektroskopische Untersuchung – Raman

Die Raman-Spektroskopie liefert ähnlich der IR-Spektroskopie Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Die physikalischen Grundlagen sind jedoch unterschiedlich. Der Raman-Effekt entsteht durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und der Elektronenhülle der Moleküle und ist im Gegensatz zur IR-Spektroskopie praktisch unabhängig von der Wellenlänge der Erregerstrahlung. Zur Anregung wird eine intensive monochromatische Lichtquelle auf die Probe gerichtet. Diese Lichtquelle, in der Regel ein Laser, durchstrahlt die Probe. Ein kleiner Anteil wird von der Substanz in alle Raumrichtungen gestreut, besitzt jedoch noch die Frequenz des eingestrahnten Lichtes. Diese sogenannte Rayleigh-Streuung ist eine elastische Lichtstreuung. Ein noch kleinerer Anteil der Streustrahlung besitzt eine Frequenzverteilung. Diese Frequenzverschiebung entsteht durch Absorption und Reemission verbunden mit Schwingungsanregung oder -löschung.³³

Anwendungen sind z.B. quantitative und qualitative Analyse von Feststoffen, Flüssigkeiten, Lösungen, Pasten, Pulvern, Beschichtungen, Folien, wässrige Lösungen usw. bei der Strukturaufklärung in Ergänzung zur klassischen IR-Spektroskopie. Weiterhin können Umsatzbestimmungen, z.B. von Reaktivharzen wie Acrylaten und UP-Harzen durchgeführt werden.

Die Messung erfolgte mit dem NXR Raman-Modul der Fa. Thermo Electron welches an einem FT-IR-Spektrometer vom Typ Nicolet 5700TM (ebenfalls Thermo Electron) betrieben wird.

IR-Modul:

Wellenlängenbereich:	400 – 8000 cm ⁻¹
Auflösung:	0,125 – 32 cm ⁻¹
Strahlteiler:	Nicolet X700 KBr-Strahlteiler
Detektor:	DTGS-Detektor

³³ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. Auflage, ISBN3-13-576104-5

Raman-Modul:

Wellenlängenbereich:	100 – 3700 cm ⁻¹
Auflösung:	1 – 32 cm ⁻¹
Detektoren:	InGaAs -Detektor
Anregungslaser:	Nd:YVO4976 Diodenlaser 1064 nm, max. 2,0 W

6.5 Differenz-Thermogravimetrie (DTG)

Das Verhalten des Duromers in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit, kann mit Hilfe der thermischen Analyse qualitativ und quantitativ erfasst werden. Neben der Wahl des Spülgases (N₂, Luft,..) spielt die Aufheizgeschwindigkeit eine Rolle.

Zur Überprüfung der thermischen Beständigkeit und dessen Abbauverhaltens wurde die STA 409 C/CD, Fa. Netzsch eingesetzt. Hierzu wurde die Probe in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 1000 °C unter Stickstoff bzw. Luft erhitzt. Die Messung wurde in Anlehnung an die DIN 51006 durchgeführt.

Proben ca.: 50 mg

Spülgas (N₂/Luft): 150 ml/min

Heizrate: 20 K/min

Messbereich: 25 bis 1000 °C

6.6 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) und Glasübergangstemperatur

Zur Charakterisierung der Netzwerk-T_G der in dieser Arbeit hergestellten Duromeren kam die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) zum Einsatz. Die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) liefert Informationen über den Verlauf mechanischer Eigenschaften unter geringer, meist sinusförmiger dynamischer Belastung als Funktion der Temperatur, Zeit und der Frequenz.

Eine aufgebrachte mechanische Beanspruchung des Materials, d.h. Spannung oder Deformation hat ein Antwortsignal zur Folge. Dieses Antwortsignal ist zum Ausgangssignal in Amplitude und Phasenlage verschoben und kann ausgewertet werden. Hieraus resultiert ein komplexer Modul, der nach DIN EN ISO 6721-1 abhängig von der Verformungsart z.B. E* oder G* ist.

Die DMA-Messung erfolgte mit folgenden Geräten:

Hersteller:	Fa. Netzsch
Gerätetyp:	DMA 242
Temperaturbereich:	-170 bis 600 °C
Frequenzbereich:	0,01 bis 100 Hz
Kraft:	0 bis 16 N

Es besteht die Möglichkeit, die Probenhalter auszutauschen, um verschiedene Belastungen bzw. Messmethoden zu realisieren. Bei den Glasfaserverstärkten Proben, ist eine 3-Punkt-Biegung durchgeführt worden. Bei diesem Probenhalter liegen die Enden der Probe auf zwei Schneiden. Die Schneide des Stempels belastet die Probe von oben mit einer statischen Kraft.

Bei den Reinharzporbekörpern wurde die zweiarmige Biegung eingesetzt, die beiden Enden der Probe sind fest eingespannt. Die Belastung wird über eine innere Klammer aufgebracht. Im Gegensatz zur 3-Punkt-Biegung ist hier keine statische Kraft notwendig.

Die DMA-Prüfkörper haben die Größe von ca. 50*10*4 mm, es ist eine Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 2 K/min gewählt worden. Es wurde in einem Temperaturbereich von 25 bis 260 °C gemessen.

Zusätzlich sind Torsions-DMA-Messungen an den Reinharzplatten an der Fraunhofer Einrichtung PYCO in Teltow durchgeführt worden. Die Messung erfolgte bei 1 Hz und Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 4 K/min von Raumtemperatur bis 260 °C.

Hersteller:	Polymer Laboratories
Gerätetyp:	DMTA MK II
Temperaturbereich:	-140 bis 500 °C

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ungesättigte Polyesterharze auf Basis von Maleinsäure und Propylenglykol gehören zum Stand der Technik und liefern Glasübergangstemperaturen von etwa 185 °C. Diese Arbeit verfolgt das Ziel, UP-Harze mit einer Glasübergangstemperatur größer 185 °C herzustellen. Bislang werden solche Glasübergangstemperaturen nur durch aufwändige thermooxidative Nachhärtung von DCPD-UP-Harzen oder mit Hybrid-Harzen erhalten.

Ziel ist es, durch eine höhere Glasübergangstemperatur und somit eine höhere Wärmeformbeständigkeit UP-Harze bzw. ihre Compounds als Konkurrenzmaterial z.B. zu Phenolharzen, Epoxidharzen, Hochtemperatur-Thermoplasten und Metallen in Anwendungen einzuführen, die den heutigen UP-Harzen nicht zugänglich sind.

In dieser Arbeit konnten UP-Harze hergestellt werden, die Glasübergangstemperaturen zwischen 209 und 245 °C (10Hz) aufweisen. Diese auf Basis von Tricyclodecandimethanol (TCD-DM) und einem 2. Diol hergestellten Produkte sind verarbeitet und charakterisiert worden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Harze in Styrol löslich sind und keine makroskopische Phasenseparation stattfindet. Weiterhin ist das Material aufgrund der vorhandenen Säuregruppen eindickfähig und somit grundsätzlich als Harz für SMC und BMC einsetzbar.

Wie zu erwarten ist, fällt die Glasübergangstemperatur mit steigender Kettenlänge im 2. Diol. Beim Vergleich der DEG- und DPG-haltigen Harze (mKLD=5,75) mit dem PD15-haltigen Harz (mKLD=5,75) zeigt sich, dass die Ether-haltigen Harze eine höhere Glasübergangstemperatur aufweisen als das PD15-Harz. Ursache sind weitere Vernetzungspunkte durch gebildete Etherhydroperoxide.

Neben den deutlich höheren Glasübergangstemperaturen zeigt sich auch ein deutlich besseres thermo-mechanisches Verhalten. Ein deutlicher Modulabfall findet

erst bei etwa 150°C statt und liegt somit ca. 50 °C über dem der heutigen Standardharze (P18-Typen).

Gleiches gilt für die Ergebnisse der Thermogravimetrie. Alle TCD-DM-Harze haben ein Abbaumaxima zwischen 427 bis 450 °C und liegen im Vergleich zum Standard (408 °C) im Abbaumaximum deutlich höher. Diese Ergebnisse lassen sich aber noch weiter differenzieren. Es zeigt sich, dass die β -H freien Harze (NPG und HPN) die besten Werte erzielen, gefolgt von den β -H haltigen (EG, PD13, PD15, DEG, HD16) und zum Schluss kommen die β -H haltigen mit einer sekundären OH-Gruppe (PG, DPG). Ein Hochtemperatur-UP-Harz sollte deshalb bevorzugt aus β -H freien und primären Diolen bestehen.

Der Vergleich der Glasübergangstemperaturen mit den Ergebnissen der DTG-Messung zeigt, dass das Harz mit der höchsten Glasübergangstemperatur nicht das beste Abbauverhalten besitzt. Hier zeigen die Harze mit β -H freien Diolen, also NPG und HPN, die besten Ergebnisse.

In den weiteren Arbeiten sollten neben TCD-DM noch weitere cycloaliphatische Diole untersucht werden. U.a. 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis(4-hydroxycyclohexyl)-2,2-propan, 1,2-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Dihydroxycyclohexan. Zudem muss der Einfluss von Art und Menge des Reaktivverdünners noch näher untersucht werden.

Der Einbau von cycloaliphatischen Diolen führt zu hydrophoben Duromeren und damit zu Werkstoffen mit geringer Oberflächenspannung. Dies führt bei Verbundwerkstoffen zu einer schlechten Anbindung an die Glasfaser und zu einer mangelhaften Lackhaftung. Die Anbindung der Glasfaser sollte durch eine Modifikation der Glasfaserschicht verbessert werden. Bei den Oberflächen ist eine Oberflächenaktivierung z.B. durch thermooxidative Nachbehandlung, Coronabehandlung oder durch UV-Licht denkbar.

Um ein echtes Hochtemperatur-SMC und -BMC zu erhalten, muss ein auf das Harz abgestimmter Schwundkompensator für die Hochtemperatur-Harze entwickelt werden, der im relevanten Temperaturbereich möglichst wenig thermischen Abbau zeigt.

8 Anhang

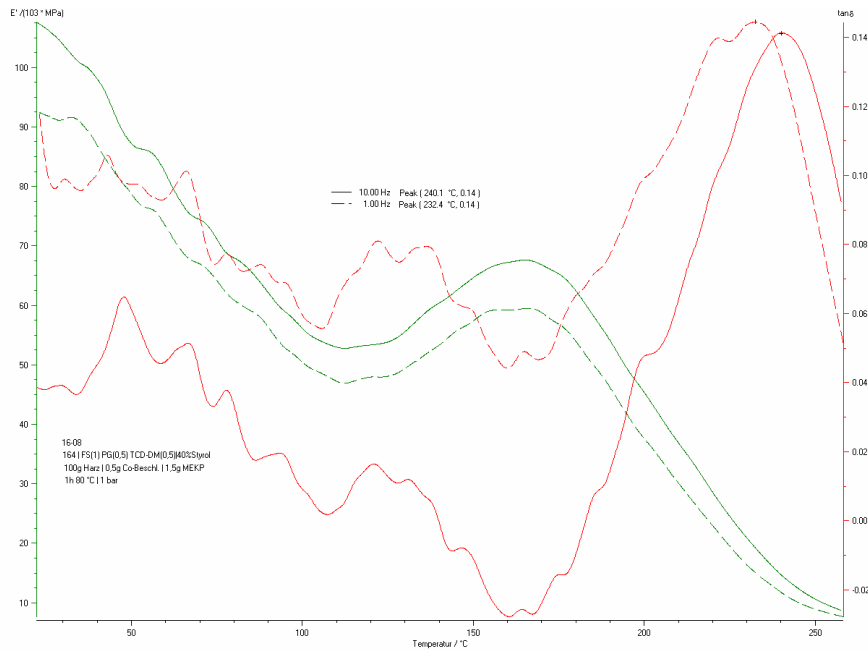


Abbildung 8.1: DMA zweiarmlige Biegung, Probe FS₁PG_{0,5}TCD-DM_{0,5}, 1h 80 °C

Tabelle 8.1: K_{IC}- und G_{IC}-Mittelwerte

Zusammensetzung	K _{IC} -Werte [MPa m ^{1/2}]	G _{IC} -Werte [N/mm]
FS ₁ EG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	0,48	42,7
FS ₁ PG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	0,52	47,0
FS ₁ NPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	0,52	45,0
FS ₁ PD13 _{0,25} PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	0,49	43,0
FS ₁ PD15 _{0,25} TCD-DM _{0,5}	-	-
FS ₁ DEG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	0,54	50,0
FS ₁ DPG _{0,5} TCD-DM _{0,5}	0,53	51,0
FS ₁ HD16 _{0,5} TCD-DM _{0,5}	0,47	49,5
FS ₁ HPN _{0,5} TCD-DM _{0,5}	0,55	53,5

Tabelle 8.2: Kettenlänge der Diole

Diol	KLD
EG	2
PG	2
NPG	3
PD13	3
PD15	5
DEG	5
DPG	5
HD16	6
TCD-DM	6,5
HPN	7

9 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Symbol / Abkürzung	Einheit	Beschreibung
1H-NMR		Kernspinresonanz Spektroskopie von 1H-Wasserstoff Kernen (nuclear magnetic resonance = NMR)
3PB		Dreipunktbiegung
4TBS		4-tert.-Butylstyrol
BMC		Bulk Moulding Compound
Class A		lackierfähige Oberflächen
CPD		Cyclopentadien
DCPD		Dicyclopentadien
DEG		Diethylenglykol
DMA		Dynamisch Mechanische Analyse
DPG		Dipropylenglykol
DTG		Differenz Thermoanalyse
DTBPO		Di-tert.-butylperoxid
E'	[MPa], [N/mm ²]	Speichermodul E'
E*	[MPa], [N/mm ²]	komplexer Elastizitätsmodul
EG		Ethylenglykol
EP-Harz		Epoxid-Harz
FS		Fumarsäure
G'	[MPa], [N/mm ²]	Speichermodul G'
G*	[MPa], [N/mm ²]	komplexer Schubmodul
GFK		Glasfaserverstärkter Kunststoff
G _{IC}	[N/mm]	Energiefreisetzungsfaktor
GPC		Gelpermeationschromatographie
η	[mPa·s]	Viskosität
HD16		1,6-Hexandiol
HPN		Hydroxyneopentylhydroxypivalat, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester
HQ		Hydrochinon
ISO-NEO-Harze		Ungesättigter Polyester bestehend u.a. aus Isophthalsäure und Neopentylglykol
K		Gleichgewichtskonsatne
K _{IC}	[MPa m ^{0,5}]	Spannungsintensitätsfaktor
KLD	[-]	Kettenlänge Diol
LEBM		Linear-Elastische Bruchmechanik
LP		Low profile
LS		Low shrink

MDI		4, 4'-Diisocyanatodiphenylmethan
mKLD	[-]	Mittlere Kettenlänge der Diole
Mn	[g/mol]	Zahlenmittel der Molmasse
MS		Maleinsäure
MSA		Maleinsäureanhydrid
MS-PG		Ungesättigte Polyesterharze auf Basis von Maleinsäureanhydrid und 1,2-Propandiol
Mw	[g/mol]	Gewichtsmittel der Molmasse
NPG		Neopentylglykol
P18-Typen		siehe MS-PG
PD13		1,3-Propandiol
PD15		1,5-Pentandiol
PG		1,2-Propylenglykol
PMMA		Polymethylmethacrylat
Pn		Polymerisationsgrad
PVAc		Polyvinylacetat
SMC		Sheet Moulding Compound
tan δ	[-]	Verlustfaktor
TCD-DM		Tricyclodecandimethanol
T _G	[°C]	Glasübergangstemperatur
U	[-]	Umsatz
UP-Harz		Ungesättigtes Polyester Harz
VE-Harz		Vinylester-Harz
zB		Zweiarmige Biegung

10 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 2.1: Polykondensationsgleichgewicht	3
Abbildung 2.2: Dicarbonsäuren mit reaktiven Doppelbindungen	4
Abbildung 2.3: Standarddiole.....	5
Abbildung 2.4: Spezialdiole	6
Abbildung 2.5: Tricyclodecandimethanol (TCD-DM).....	7
Abbildung 2.6: Verwendete Spezialdiole	7
Abbildung 2.7: Bildung des Halbesters.....	8
Abbildung 2.8: Thermische Veresterung und Isomerisierung der MS-Struktur zur FS-Struktur.....	10
Abbildung 2.9: Polymerisationsgrad als Funktion des Umsatzes U.....	11
Abbildung 2.10: Isomerisierungsreaktion.....	12
Abbildung 2.11: Verzweigung des ungesättigten Polyesters durch Adduktbildung....	12
Abbildung 2.12: Decarboxylierung von einer Fumarsäure- und Maleinsäureestermonoeinheit	13
Abbildung 2.13: MEKP.....	15
Abbildung 2.14: Bildung von Radikalen aus organischen Peroxiden mittels Kobaltseifen.....	15
Abbildung 2.15: Härtung des ungesättigten Polyesters mit Reaktivverdünner Styrol zum vernetzten Duomer	16
Abbildung 2.16: Struktur und Zerfall des Initiators DTBPO.....	17
Abbildung 2.17: Bildung von Mg-Carboxylatcluster (schematisch).....	18
Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Low-Profile-Morphologie (Perlstruktur)	21
Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Low-Shrink-Morphologie (Hohlkugelstruktur) ¹²	22
Abbildung 3.1: Dicyclopentadien (DCPD).....	25
Abbildung 3.2: Addition von Maleinsäure und DCPD	25
Abbildung 3.3: Reaktivverdünner.....	30
Abbildung 4.1: DTG Messung N ₂ /Luft P18-21.....	35
Abbildung 4.2: DTG von Polystyrol.....	36
Abbildung 4.3: Raman-Spektrum von FS ₁ NPG _{0,5} TCD-DM _{0,5} UP-Harz in 40% Styrol, 1h bei 80 °C und zusätzlich 1h bei 200 °C	37
Abbildung 4.4: Verhalten der Glasübergangstemperaturen der nicht verstärkten Duomere mit steigender mittleren Kettenlänge des Diols.....	39
Abbildung 4.5: DMA Messung G'-Modul und tan δ der nicht verstärkten Duomere sowie der Referenz P18-21	40
Abbildung 4.6: DMA-Kurve des Polystyrols (PS) mit Glasübergang und Sekundärübergängen.....	41
Abbildung 4.7: Hypothese zur oxidativen Verknüpfung von zwei benachbarten TCD-DM-Einheiten.....	42
Abbildung 4.8: Bildung von Etherhydroperoxid an der DEG-Einheit.....	43
Abbildung 4.9: Vernetzung einer Hydroperoxid-DEG-Einheit mit TCD-DM-Einheit ..	43
Abbildung 4.10: Verhalten der Glasübergangstemperaturen der glasfaserverstärkten und schwundkompensierten Duomere	46
Abbildung 4.11: Beispiel DTG von FS ₁ TCD-DM _{0,5} NPG _{0,5}	48
Abbildung 4.12: β-Spaltung eines 1,2-Proylenglykolfumarsäureestereinheit.....	49
Abbildung 4.13: Spaltung einer Alkyl-Sauerstoff-Einheit der Esterbindung	49

Abbildung 4.14: Spaltung einer Acyl-Sauerstoff-Einheit der Esterbindung	50
Abbildung 5.1: Standard-Labor-Kondensationsapparatur.....	54
Abbildung 5.2: Metallform für die Reinharzplatten	59
Abbildung 5.3: Presse.....	61
Abbildung 6.1: ICI-Cone-Plate Viskosimeter.....	71
Abbildung 8.1: DMA zweiarmige Biegung, Probe $FS_1PG_{0,5}TCD-DM_{0,5}$, 1h 80 °C	80

11 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1: Typische Zusammensetzung von SMC und BMC (Angaben in Gew.-%)	19
Tabelle 4.1: Säurezahl, Schmelzviskosität und Molmasse der ungesättigten Polyester	32
Tabelle 4.2: Optische Beurteilung der hergestellten ungesättigten Polyester in styrolischer Lösung und als ungelöste erstarrte Schmelze	33
Tabelle 4.3: Übersicht der Glasübergangstemperaturen der zweiarmigen Biegung (zB) und Torsion	38
Tabelle 4.4: Glasübergangstemperaturen des Verbundwerkstoffes	45
Tabelle 4.5: Ergebnisse der Thermoanalyse	47
Tabelle 5.1: Basisrezeptur der GFK-verstärkten Prüfkörper	60
Tabelle 5.2: Ansatz $FS_1EG_{0,5}TCD-DM_{0,5}$	62
Tabelle 5.3: Ansatz $FS_1PG_{0,5}TCD-DM_{0,5}$	63
Tabelle 5.4: Ansatz $FS_1NPG_{0,5}TCD-DM_{0,5}$	64
Tabelle 5.5: Ansatz $FS_1PD13_{0,25}PD15_{0,25}TCD-DM_{0,5}$	65
Tabelle 5.6: Ansatz $FS_1PD15_{0,5}TCD-DM_{0,5}$	66
Tabelle 5.7: Ansatz $FS_1DEG_{0,5}TCD-DM_{0,5}$	67
Tabelle 5.8: Ansatz $FS_1DPG_{0,5}TCD-DM_{0,5}$	68
Tabelle 5.9: Ansatz $FS_1HD16_{0,5}TCD-DM_{0,5}$	69
Tabelle 5.10: Ansatz $FS_1HPN_{0,5}TCD-DM_{0,5}$	70
Tabelle 8.1: K_{IC} - und G_{IC} -Mittelwerte	80
Tabelle 8.2: Kettenlänge der Diole	81

12 Verzeichnis der Formeln

Formel 1: Kinetik dritter Ordnung.....	9
Formel 2: Polymerisationsgrad	10
Formel 3: Carothers-Gleichung	10
Formel 4: Formel zur Berechnung des Zahlenmittels	73

13 Eigene Veröffentlichungen

1. R. Lorenz, T. Sueck, Unsaturated Polyester Resins – Basic Chemistry and State of Technology, International AVK-TV-Congress 2003
2. R. Lorenz, T. Sueck, J. Wiemeler, Werkstoffkunde der Kunststoffe, Verbundstudium NRW, Lehreinheiten 1-3, 2003
3. T. Sueck, S. Steffen, R. Lorenz, Poster: Neue UP-Harze für das SMC- und BMC-Verfahren – Hochtemperaturbeständigkeit, 11. VDI-Kunststoff-Forum Münster 03.05.2007

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe und dass alle Hilfsmittel und die benutzten Quellen vollständig angegeben sind. Weiterhin versichere ich, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät zur Prüfung vorgelegen hat, dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist und dass mit der Veröffentlichung der Dissertation bestehenden Schutzrechte nicht verletzt werden.

Der Inhalt der Promotionsordnung ist mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Prof. Dr. Monika Bauer betreut worden.

Thorsten Sueck